

SÉRIE A, N° 2432

N° D'ORDRE:

3304

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean VERGNOLLE

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ
DANS L'ÉLECTROPHORÈSE DES PROTÉINES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 Avril 1951, devant la Commission d'Examen.

MM. WURMSER. *Président.*

AUDUBERT. }
CHAMPETIER. } *Examineurs.*

SAINT-AMAND (Cher)
IMPRIMERIE BUSSIÈRE

1951

SÉRIE A, N° 2432

N° D'ORDRE:

3304

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean VERGNOLLE

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ
DANS L'ÉLECTROPHORÈSE DES PROTÉINES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 Avril 1951, devant la Commission d'Examen.

MM. WURMSER. *Président.*

AUDUBERT. }
CHAMPETIER. } *Examineurs.*

SAINT-AMAND (Cher)

IMPRIMERIE BUSSIÈRE

1951

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LAFFITTE.....	T	Chimie générale.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.	FAVARD.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	COULOMB.....	T	Physique du Globe.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P. C. B.)
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	CHRÉTIEN.....		Chimie (P. C. B.).
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	P. DRACH.....		Zoologie.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	KASTLER.....		Physique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	EPHRUSSI.....	T	Génétique.
De BROGLIE.....	T	Théories physiques.	WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique
JOB.....	T	Chimie générale.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	GAUTHERET.....		Biologie Végétale (P.C.B.)
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	LUCAS.....		Physique.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.	A. THOMAS.....		Évolution des êtres organisés.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.	ARNULF.....		Optique appliquée.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	MAX MORAND.....		Physique.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique.	SOLEILLET.....		Physique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	DANJON.....	T	Astronomie.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	FROMAGEOT.....	T	Chimie Biologique.
CROZE.....	T	Physique théorique et physique céleste.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	JANET.....		Mathématiques générales.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	GALLIEN.....		Biologie animale (P. C. B.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	EICHHORN.....		Biologie végétale (P.C.B.).
Jacques BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.).
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	LAVAL.....		Physique (P.C.B.).
M ^{me} JOLIO-CURIE..	T	Physique générale et Radioactivité.	M ^{lle} CAUCHOIS.....		Chimie-Physique.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	THELLIER.....		Physique du Globe.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	AUDUBERT.....		Électrochimie.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	L'HÉRITIER.....		Génétique.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	GRIVET.....	T	Radio. Electricité.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	PONCIN.....		Mécanique des fluides.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée	THIERY.....	T	Mécanique appliquée.
WYART.....	T	Minéralogie.	DUBREIL.....		Mathématiques générales.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	QUELET.....		Chimie (P.C.B.).
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	CAGNIARD.....		Géophysique appliquée.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	CHAMPETIER.....		Chimie appliquée.
MONNIER.....		Physiologie générale.	CUVILLIER.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	JUNG.....		Pétrographie.
ROCARD.....	T	Physique.	TRILLAT.....		Physique (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques générales.	WIEMANN.....		Chimie (P.C.B.).
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.	LICHNEROWICZ.....		Mathématiques.
			JACQUINOT.....		Physique (P.C.B.).
			VASSY.....		Physique de l'Atmosphère
			DESTOUCHES.....		Théories Physiques.
			M. PRUVOST.....	T	Géologie.
			AMIEL.....		Chimie (P. C. B.).
			HOCARD.....		Minéralogie.
			MACHEBŒUF.....		Microbiologie.
			J. P. MATHIEU.....		Physique (P. C. B.).
			COUTEAU.....		Biologie animale (P. C. B.).
			MAY.....		Biologie animale (P. C. B.).

Secrétaire..... CH. MONIER.



« Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Électrochimie de la Sorbonne, sous la direction de Monsieur le Professeur AUDUBERT, à qui va toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier spécialement Monsieur DE MENDE, Ingénieur du Centre d'Électrophorèse du C. N. R. S., pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée. »



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552427_0056

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ DANS L'ÉLECTROPHORÈSE DES PROTÉINES

INTRODUCTION

Le phénomène d'Électrophorèse, ou transport de particules colloïdales chargées sous l'action d'un champ électrique, est fort anciennement connu, et son analogie avec le transport des ions a suggéré des mesures de mobilités à de nombreux auteurs, qui y ont appliqué les méthodes de l'Électrochimie classique, et, en particulier, celle de la surface de séparation mobile, parfaitement mise au point par MAC INNES.

La mobilité étant la vitesse de déplacement dans un champ de valeur unité, sa mesure suppose nécessairement connue la valeur réelle du champ sous l'action duquel s'opère ce déplacement, et qui, en raison de la non-homogénéité du milieu, diffère du quotient de la différence de potentiel totale appliquée par la distance des deux électrodes. Les conditions expérimentales en Électrochimie colloïdale étant plus complexes qu'en Électrochimie ordinaire, et, partant, plus difficiles à préciser, il s'est avéré plus malaisé de calculer ce champ, et d'atteindre ainsi les mobilités. Ne pouvant le calculer, les expérimentateurs ont cherché à le mesurer en introduisant des électrodes-sondes dans le tube, où ils mesuraient le gradient de potentiel à différents niveaux. MUCKERJEE, opérant sur des sols de sulfure d'arsenic, utilisa des sondes en platine, puis des sondes constituées par des tubes reliés à des électrodes au calomel ; quatre tubes superposés permettaient la détermination du gradient à différentes hauteurs, au cours de la migration du ménisque. HENRY et BRITAIN, mettant en lumière les imperfections du dispositif précédent, utilisèrent des sondes d'un principe voisin dans la méthode de HITTORF appliquée à un sol d'argent, et des sondes en platine platiné pour la méthode du ménisque mobile. Plus récemment, en France, JOLIBOIS et CLERIN, opérant sur des sols et sur certains électrolytes organiques, dans des conditions où le gradient de potentiel présentait des variations par-

fois considérables, ont effectué des mesures précises au moyen de trois sondes en platine poli.

Il est apparu, en conclusion de ces travaux, comme indispensable de connaître le gradient de potentiel tout au long du tube en U. Les bases d'une détermination de mobilités correctes étaient établies.

Cependant que se développait la Chimie des protéines, il est vite apparu tout le profit que l'on pouvait tirer de l'étude électrophorétique de ces colloïdes particuliers. La méthode des ménisques a été adaptée à leur cas par TISELIUS, avec cette différence que la nouvelle méthode, s'adressant à des mélanges complexes, généralement des liquides biologiques, devait en opérer la résolution en éléments composants, un ménisque initial se résolvant théoriquement, au bout d'un certain temps, en autant de ménisques que de composants, séparés par leurs différences de mobilités, sans compter, d'ailleurs, certains « faux ménisques ». La théorie et la pratique de cette méthode sont actuellement bien connues, et, parmi les traités d'Électrophorèse, nous retiendrons surtout le précis de SVENSSON, particulièrement remarquable et complet.

La principale question posée est l'observation de ces surfaces de séparation, qu'on ne saurait généralement décélérer par des moyens optiques grossiers, comme un ménisque de sulfure d'arsenic, par exemple ; mais elle est tout à fait résolue, les procédés de LAMM, LONGSWORTH, PHILPOT-SVENSSON, pour ne citer que les plus connus, étant bien au point. Une précieuse propriété des méthodes optiques, qui se ramènent toutes à déterminer l'accroissement de l'indice de réfraction du milieu au niveau de chaque ménisque, est de non seulement localiser ce ménisque, mais de déterminer la concentration de l'élément correspondant dans le mélange, en se fondant sur le fait que l'indice de réfraction d'une solution d'une protéine est fonction linéaire de sa concentration, le

coefficient angulaire étant pratiquement constant pour toutes les protéines.

En ce qui concerne la détermination de la mobilité de chaque composant, le gradient de potentiel, réparti au départ suivant une loi très simple, suit, une fois la séparation amorcée, une loi extrêmement complexe ; on dit que la conductivité « s'ajuste » au niveau de chaque ménisque, en fonction de la concentration et de la mobilité des différents ions présents, tant les ions protéiques que ceux de la solution tamponnée dans laquelle la protéine est dissoute. La littérature relative aux mesures électrophorétiques, de plus en plus nombreuses, fait état de mobilités n'ayant pas une valeur absolue, mais une signification dans les conditions précises où elles ont été mesurées ; ainsi, on convient de déterminer le champ électrique d'après la conductivité de la solution protéique initiale non séparée, ce qui est erroné a priori ; on trouve ainsi des valeurs différentes suivant que l'on considère les déplacements dans la branche montante ou dans la branche descendante, mais l'on accorde plus de crédit à la mobilité « descendante », car la valeur estimée du gradient de potentiel en est plus exacte.

Cette question a particulièrement été analysée en détail dans une publication de LAGERCRANTZ, qui en constitue, à notre connaissance, la mise au point la plus récente et la plus complète. Dans son traité d'Électrophorèse, SVENSSON, étudiant la détermination exacte des mobilités, fait état de mesures de conductivités ajustées, utilisables pour calculer le gradient de potentiel réel au niveau de chaque ménisque, sur des portions de solution prélevées en certains points de la colonne liquide, par HACKER, LONGSWORTH et MAC INNES. Avec son propre appareil, SVENSSON, une fois la séparation effectuée, force à pression le contenu du tube en U, par un capillaire, dans une micro-cellule de conductivité, et mesure ensuite la conductivité comme une fonction du temps. LAGERCRANTZ a mesuré les conductivités dans la cellule d'Électrophorèse même, au moyen de petites électrodes devant lesquelles il faisait défiler la colonne liquide après séparation, et obtenu ainsi les premiers diagrammes conductimétriques, associés aux diagrammes optiques. Devant examiner par la suite en détail les conditions de mesure des conductivités,

nous ne ferons pas dès maintenant un examen critique du dispositif de LAGERCRANTZ, mais nous mentionnerons tout de suite que ses mesures lui ont permis d'atteindre des valeurs de mobilités descendante et montante extrêmement voisines, donc voisines de la mobilité « absolue », à cela près que des éléments secondaires, comme la viscosité, affectent différemment les vitesses de migration dans chacune des branches.

Alors même que ces intéressants travaux n'étaient pas encore parvenus à sa connaissance, M. AUDUBERT nous a soumis la question de la détermination du champ électrique en chaque point d'une cellule d'Électrophorèse, dans le but d'atteindre les mobilités réelles, et, pensant logiquement qu'un phénomène purement électrochimique devait pouvoir être étudié par des procédés électriques, alors que les méthodes optiques font appel à des éléments, à vrai dire, secondaires de ces phénomènes, nous a demandé d'envisager la possibilité de remplacer les diagrammes optiques classiques par des diagrammes électriques. C'est sur ces bases de départ, et avec le handicap constitué par l'ignorance où nous nous trouvions des dernières recherches sur ces questions, relatées dans le Traité de SVENSSON, que nous avons commencé le travail exposé dans la suite.

L'Électrophorèse est actuellement une technique faisant appel à un appareillage des plus complexes et des plus perfectionnés, indispensable pour parvenir à quelque résultat intéressant. L'utilisation de l'équipement très moderne du Centre d'Électrophorèse du C. N. R. S., auquel nous avons adapté nos appareils particuliers, nous a été extrêmement précieuse pour mener à bien nos travaux.

Notre travail présente deux étapes essentielles : dans la première, nous avons d'abord mesuré les gradients de potentiel au moyen d'électrodes-sondes, puis, ensuite, repris dans la seconde le procédé de LAGERCRANTZ, en nous efforçant d'y apporter des améliorations et de déterminer la précision que l'on est en droit d'en attendre ; cette étape s'est avérée comme étant la plus fructueuse.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MESURES DE CONDUCTIVITÉ DANS L'ÉLECTROPHORÈSE DES PROTÉINES

MESURES D'ÉLECTROPHORÈSE PAR POTENTIOMÉTRIE

par JEAN VERGNOLLE

TRAVAUX PRÉLIMINAIRES

Nous exposerons rapidement pour mémoire ces premiers travaux effectués avec un matériel primitif, et qui, s'ils pouvaient présenter un intérêt pour l'étude des sols simples, n'ont pu s'adapter à l'Électrophorèse des protéines, où les variations du gradient de potentiel auraient passé inaperçues, eu égard à la faible précision des mesures. C'est précisément cet écart entre les ordres de grandeur des quantités mesurées dans les deux cas qui constitue la différence essentielle entre les travaux de CLÉRIN et de ses prédécesseurs, et les nôtres, malgré certaines analogies.

Dispositif expérimental. — La cellule était un simple tube en U en pyrex, muni d'une tubulure capillaire à sa partie inférieure, pour le remplissage, et de trois électrodes, sondes superposées A, B, et C en platine, scellées, argentées et chlorurées ; le courant électrique était appliqué à deux électrodes de cuivre, baignant dans une solution concentrée de sulfate de cuivre dans des vases à électrodes séparés. Les différences de potentiel aux bornes des sondes étaient mesurées avec un pont d'opposition classique.

Mesures. — L'appareil étant rempli d'une solution de chlorure de potassium centinormale, on introduisait par le tube inférieur des solutions de gélatine dans le KCl 0,01 N, à des concentrations comprises entre 0,1 et 0,4 %. Suivant à l'œil nu la montée du ménisque de gélatine sous les actions combinées du champ électrique et surtout du courant liquide, nous cherchions à mettre en évidence la discontinuité dans

les variations des différences de potentiel aux bornes des sondes quand le ménisque passait au niveau de l'une d'elles.

Les nombreuses courbes tracées, figurant les variations de V_{AB} et V_{AC} en fonction du temps, revêtent un

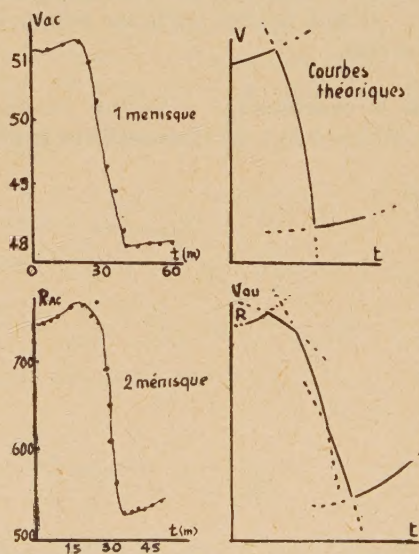


FIG. 1.

aspect assez incohérent et non reproductible, auquel n'étaient pas étrangers les facteurs suivants : instabilité des électrodes, échauffement du liquide par effet Joule, entraînant des variations de conductivité, caractère diffus de la surface de séparation. La figure 1 montre, à titre d'exemple, deux courbes expérimentales, choisies parmi les meilleures ; paral-

lèlement, les courbes théoriques, auxquelles un calcul élémentaire assigne la forme d'hyperboles, sont données pour la comparaison.

Perfectionnements du dispositif primitif. — Délaisant les solutions dans le KCl, nous avons ensuite opéré sur des solutions tamponnées et dialysées de gélatine, et amélioré l'observation du ménisque par un éclairage plus judicieux. Pour réduire l'influence des variations de température, nous avons fait uniquement des mesures relatives et considéré le rapport $y = V_{AB}/V_{AC}$, règle que nous avons toujours suivie par la suite ; l'appareil fut placé dans un thermostat à eau, ce qui posa par ailleurs des problèmes d'isolement très ardu. Nos électrodes-sondes furent remplacées par des électrodes d'argent poreuses, plus grosses, dont les vases étaient reliés à la cellule par des tubes capillaires (cf. dispositif de MUCKERJEE).

Enfin nous insisterons sur l'avantage présenté par un tube capillaire d'aspiration pour obtenir une surface de séparation extrêmement nette (cf. SVENSSON), pouvant soutenir facilement la comparaison avec celles obtenues par glissement de deux plans rodés, comme l'attestent les diagrammes optiques ; nous utilisons toujours ce procédé, qui permet de reconstituer autant de fois qu'il est besoin un ménisque de départ.

Résultats et conclusions. — Toutes ces améliorations nous ont conduit à des mesures dont la précision

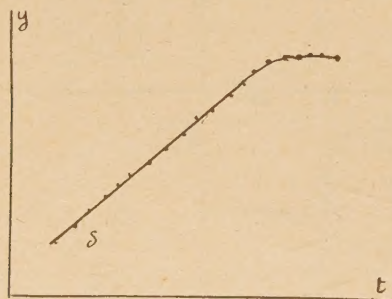


Fig. 2.

eut été suffisante pour l'étude de colloïdes simples, ainsi que le montre la courbe ci-dessus, qui se rapporte au passage d'un ménisque de gélatine au niveau d'une sonde (se traduisant par un coude) ; mais ce montage, qui, sensible aux moindres fuites de courant dans le thermostat, s'avéra trop capricieux, présentait en outre un défaut théorique capital, en effet, les mesures en courant continu s'effectuaient sur des diagrammes en cours d'évolution, la séparation continuant à se poursuivre.

Ainsi, devant l'impossibilité de parvenir à un résultat intéressant, avons-nous abandonné cette méthode, et mis au point de nouveaux montages utilisant le courant alternatif.

MESURES POTENTIOMÉTRIQUES EN COURANT ALTERNATIF

Principe. — Au commencement des recherches dans cette nouvelle voie, les travaux de LAGERCRANTZ venaient de parvenir à notre connaissance ; c'est le faible pouvoir de résolution de ses électrodes, rendant la méthode inapplicable au repérage des ménisques sans le secours du diagramme optique, qui nous incita à conserver le principe des électrodes-sondes, dont la finesse, qui pouvait être très grande, fixait théoriquement la limite du pouvoir de résolution.

La séparation électrophorétique effectuée, le courant continu est coupé. La résistivité de la colonne

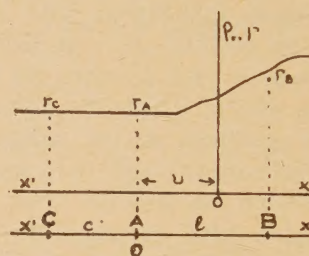


Fig. 3.

liquide, à laquelle est supposé lié un axe $X'X$, est une fonction $\rho(X)$ que l'on se propose de déterminer. Le principe consiste essentiellement à mesurer, sous tension alternative, par une méthode d'opposition, la résistance de la colonne liquide prismatique comprise entre deux sondes, tout au long de laquelle les lignes de courant, parallèles, ont une configuration identique à celle des lignes du courant continu qui a servi à l'Électrophorèse.

Soit x/x l'axe lié à la cellule, dont la section est s ; posons $\rho = rs$. La position de la colonne liquide est repérée par rapport aux sondes au moyen du paramètre u , vérifiant la relation

$$x = X + u.$$

La résistance de la colonne comprise entre les sondes A et B limitant deux sections droites est :

$$R_{AB} = \int_{-u}^{l-u} r dx ;$$

si la colonne se déplace de du , cette résistance s'accroît de :

$$dR_{AB} = (r_A - r_B)du,$$

donc,

$$\frac{dR_{AB}}{du} = (r_A - r_B).$$

Il s'agit alors de tracer la courbe $R_{AB}(u)$ en portant en ordonnées les valeurs trouvées de R_{AB} pour chaque position de la colonne, qui se déplace lentement sous l'influence d'une légère surpression hydrostatique ; la dérivation fournira $r_A - r_B$.

Si l'une des sondes est placée de telle façon qu'elle demeure constamment plongée dans une solution homogène tout au long des mesures, le tampon pur de la couche supérieure par exemple, l'un des termes r_A ou r_B sera constant et mesurable par des moyens classiques ; le second sera donc directement fourni par l'expérience.

Pratiquement, la cellule comporte trois sondes dont deux, A et C par exemple, remplissent la dernière condition ; soit donc :

$$R_{AC} = R_0 = cr_C = cr_A ;$$

les mesures fournissant le rapport $y = \frac{R_{AB}}{R_{AC}}$,

on a :

$$r_B = r_A \left(1 - c \frac{dy}{du} \right),$$

Si la constante c n'est pas une grandeur physiquement mesurable, dans le cas où les lignes de courant ne seraient plus parallèles au niveau C, on peut toujours mesurer $AB = l$ et l'on a :

$$r_B = r_A \left(1 - \frac{l}{y_0} \frac{dy}{du} \right) \quad \text{ou} \quad \rho_B = \rho_A \left(1 - \frac{l}{y_0} \frac{dy}{du} \right).$$

y_0 étant la valeur de y mesurée en milieu totalement homogène.

PREMIÈRE MÉTHODE

Dispositif expérimental. — Deux électrodes E et E', formées d'une boucle de platine platiné, créant dans la cellule un champ alternatif, les deux tensions V_{AB} et V_{R_0} sont successivement opposées à des différences de potentiel prélevées sur un potentiomètre, sur lequel débite en parallèle le générateur de courant alternatif. Un commutateur J permet d'équilibrer le pont en branchant l'entrée de l'amplificateur de zéro successivement sur A et sur B. On mesure donc :

$$\frac{R_{AB}}{R_{EE'}} = p_1, \quad \text{puis} \quad \frac{R_{BE}}{R_{EE'}} = p_2$$

$$y = \frac{R_{AB}}{R_{AE}} = \frac{p_2 - p_1}{p_1}.$$

Un montage amélioré (fig. 4') a été utilisé par la suite : on ajuste la résistance de tarage T_a pour

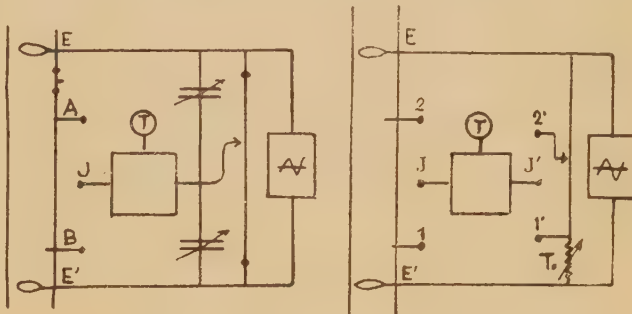


Fig. 4 et 4'.

obtenir un équilibre en position (1,1') des commutateurs ; lors de l'équilibrage en position (2,2'), on peut lire directement le rapport y sur le potentiomètre.

Les sondes sont approximativement placées de façon à rendre minima l'erreur sur y .

L'expérience ayant montré que la latitude d'indétermination de la position d'équilibre du curseur du potentiomètre était pratiquement égale à une constante δp , on peut écrire, en admettant provisoirement pour ce calcul que $\frac{p_1}{p_2} = \alpha = \text{Cste}$,

$$|\delta y| = \left| \frac{\delta p}{p_1} \right| + \left| \frac{p_1 + (p_2 - p_1)}{p_1^2} \right| |\delta p| = \frac{p_1 + p_2}{p_1^2} |\delta p| ;$$

L'erreur relative sur y a donc pour expression :

$$\left| \frac{\delta y}{y} \right| = \frac{p_1 + p_2}{p_1(p_2 - p_1)} |\delta p| = \frac{1 + \alpha}{p_2 \alpha (1 - \alpha)} |\delta p| ;$$

elle atteint son minimum quand

$$\frac{\partial \left(\left| \frac{\delta y}{y} \right| \right)}{\partial \alpha} = 0, \quad \text{soit} \quad \alpha = \sqrt{2} - 1 ;$$

ce minimum est d'autant plus petit que p_2 est plus grand ; ainsi, on doit disposer la sonde B aussi près que possible de E', dans la mesure où l'on peut être sûr que les lignes de courant issues de E' auront atteint leur configuration parallèle au niveau B. Par ailleurs, α doit être voisin de 0,4 ; la distance AB devant être légèrement supérieure à l'étalement admissible d'un ensemble de ménisques séparés, les positions des électrodes sont donc déterminées.

Réalisation pratique. — Notre thermostat fut placé

sur l'appareil du Centre d'Électrophorèse, afin de suivre optiquement les phénomènes par la méthode de PHILPOT-SVENSSON, malgré la qualité optique très médiocre de la cellule, en verre soufflé de section cylindrique. Il y avait théoriquement possibilité de faire des séparations par électrophorèse, mais dans de très mauvaises conditions, sans réfrigération ni stabilisation de température ; l'eau de la cuve était simplement agitée par de l'air comprimé, et la température était sensiblement celle du laboratoire.

Les rapports p étaient déterminés sur un potentiomètre LEEDS et NORTHRUP de 6 ohms.

Malheureusement, l'impédance de sortie du générateur basse-fréquence était beaucoup plus considérable, et l'onde, affectée d'une très grosse distorsion harmonique. Le minimum à l'équilibre, décelé par un casque branché à la sortie de l'amplificateur (marque Oscillo, comme le générateur), était amélioré par l'emploi de capacités de compensation, placées entre les points E ou E' et le curseur du potentiomètre. Les ronflements de secteur étaient inconstants et capricieux ; mais nous les avons finalement réduits dans une très notable proportion, en substituant à l'alimentation secteur de l'amplificateur un accumulateur pour le chauffage des deux tubes 77 et 6C5, et une batterie de trois piles sèches de 90 volts chacune pour la haute tension.

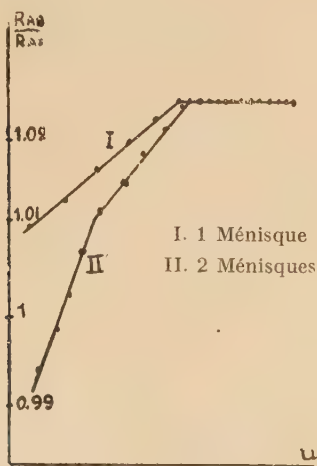


Fig. 5.

Les courbes tracées figuraient les variations du rapport y en fonction de la position du ménisque, repérée sur un papier millimétré translucide, sur lequel venait se former l'image fournie par le système optique ; il va sans dire qu'avec le grandissement voisin de $1/2$ de l'appareil, ces repérages étaient peu précis.

Nous donnons ci-dessus deux courbes expérimentales, obtenues avec des ménisques créés en superposant deux ou trois solutions différentes, sans séparation électrophorétique.

Modernisation de l'appareillage. — Ces dernières expériences marquent la fin de l'emploi de cellules en verre soufflé ; depuis, nos essais ont été conduits sur des cellules en glaces collées, plus semblables aux cuves ordinaires, et spécialement adaptées à nos besoins. Les sondes et les électrodes E et E' sont constituées par des fils de platine de 0,4 mm. de diamètre, collés à la picéine dans des tubes latéraux ; l'un de ces tubes, d'un diamètre interne plus faible, sert à parfaire la surface de séparation initiale. Toutes les connections traversent l'eau du thermostat réfrigéré dans des tubes en chlorure de polyvinyle. Les vases à électrodes sont du type classique. L'ensemble est fixé sur un support en laiton.

En ce qui concerne le repérage de la position des ménisques, nous avons finalement préféré, tout l'appareil étant fermé, faire écouler le liquide du vase à électrode vers lequel monte la colonne liquide, lors de la compensation sous l'influence d'une surpression, dans un tube étroit connecté par un tuyau souple, et placé directement sous les yeux de l'expérimentateur ; on prend pour abscisse des diagrammes le niveau du liquide, qui se déplace à une vitesse proportionnelle à celle de la colonne liquide, avec un facteur d'amplification de l'ordre de 20.

DEUXIÈME MÉTHODE

Principe. — Si les deux rapports p exigés par la méthode précédente s'obtiennent chacun avec une très bonne approximation, l'erreur sur y a cependant pour limite inférieure :

$$\left| \frac{\delta y}{y} \right|_m = \frac{\sqrt{2}}{p_2(\sqrt{2}-1)(2-\sqrt{2})} |\delta p| \simeq \frac{6}{p_2} |\delta p| \simeq 7 |\delta p|$$

soit, dans les cas les plus favorables, 0,07 %.

De plus, le déplacement du liquide ne peut qu'être intermittent, chaque point de la courbe $y(u)$ exigeant deux mesures, avec, pour chacune, le réglage des capacités de compensation, en évolution constante, soit près de une minute et demie, et près de deux heures pour un diagramme complet, pendant lesquelles le diagramme a le temps de s'estomper sous l'influence de la diffusion.

C'est ainsi que nous avons été amené à concevoir un nouveau système dans lequel les deux tensions V_{AB} et V_{B_0} seraient directement opposées l'une à l'autre,

ce qui allait permettre un déplacement continu du liquide, avec une seule mesure par point.

Le générateur basse-fréquence engendre dans la cellule, au moyen des électrodes E et E', un champ électrique dont les lignes de courant sont sensiblement parallèles dans la région des trois sondes. A étant reliée à la « masse » générale, B et C sont reliées par connections blindées aux grilles de deux triodes montés en cathodynes, et dont les plaques sont court-circuitées à la haute tension. La cathode de l'un est reliée par les deux grandes résistances en série R_1 et R_2 à un curseur se déplaçant sur la résistance de cathode de l'autre, constituée par un potentiomètre. Supposant les charges cathodiques des

Dispositif expérimental. — La réalisation d'un tel montage s'est révélée délicate. Bien que le cathodyne atténue la dispersion par contre-réaction, il subsiste dans V_{K1} et V_{K2} un fort pourcentage d'harmonique II, très gênant pour les mesures, car ce terme ne s'annule pas en I. Il s'ensuit que le minimum n'est jamais nul, mais flou, et un peu fonction de l'amplitude de la tension $V_{EE'}$. Quoi qu'il en soit, cette tension étant suffisamment stabilisée sur le générateur Bazin que nous avons utilisé, l'écueil principal est resté l'harmonique II. Un remède assez grossier nous a cependant donné de bons résultats ; il consiste en un écrêtage de la tension de déséquilibre, après amplification ; cette tension, amplifiée et inversée par le penthode 6J7, est écrêtée

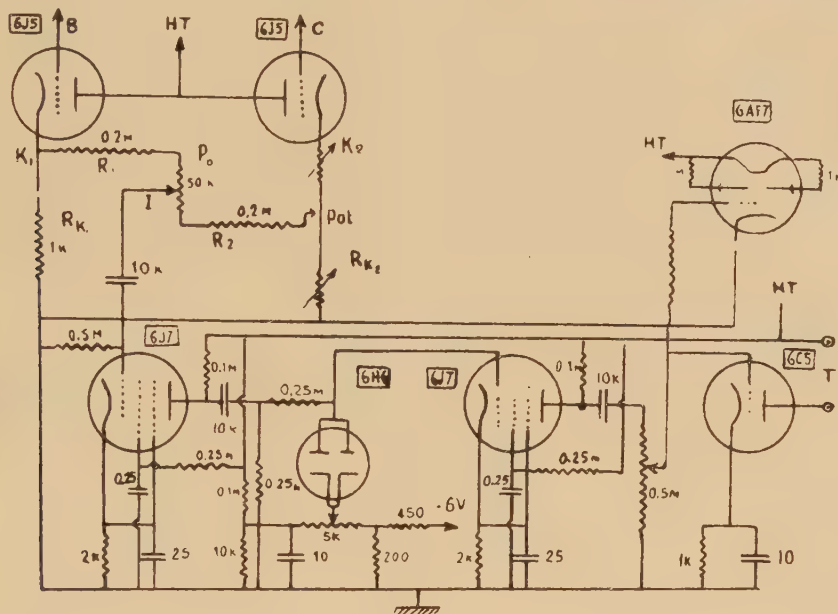


Fig. 6.

deux tubes égales, tout comme leurs pentes dynamiques s , et les résistances R_1 et R_2 , on peut écrire :

$$V_{K1} = R_{K1} s V_B, \quad V_{K2} = R_{K2} s V_C.$$

Si y est le rapport lu sur le potentiomètre P.

$$V_I = \frac{1}{2} (V_{K1} + y V_{K2}).$$

La tension en I s'annule quand

$$y = -\frac{V_B}{V_C}.$$

Or, i étant l'intensité du courant dans la cellule,

$$V_B = R_{AB} i, \quad V_C = -R_{AC} i$$

donc,
$$y = \frac{R_{AB}}{R_{AC}}.$$

d'une fraction réglable de ses composantes positives (correspondant aux composantes négatives en I) par le diode 6H6, dont la cathode est portée à un potentiel continu ajustable par un potentiomètre commandant le seuil d'écrtage. Après un deuxième étage équipé d'un 6J7, le signal de sortie est détecté par un œil cathodique 6AF7. Un dernier étage à 6C5 envoie la modulation dans un casque au moyen d'un transformateur. Tout l'ensemble est alimenté par batteries de chauffage et tension stabilisée Philips GM 4560.

Le générateur Bazin, du type à résistances-capacités autostabilisé, équipé à la sortie d'un push-pull de 6V6, fournit une onde parfaitement sinusoïdale sous basse impédance, aux fréquences, réglables par sélecteur, de 1, 2, 4, 8 et 16 kilocycles. Pour l'emploi particulier que nous en avons fait, nous avons dû shunter

ses bornes de sortie par une résistance destinée à ramener l'impédance à une valeur convenable.

Résultats et Conclusions. — Pratiquement, nous avons toujours utilisé une cellule dont les électrodes étaient disposées en vue de mesures selon la première méthode, aussi, les électrodes C et E étaient-elles communes ; dans ces conditions, les rapports y étaient

des abscisses est choisi de façon à ce que les pentes des courbes soient positives ou négatives suivant que les conductivités sont plus grandes ou plus petites que celle du tampon prise pour étalon. Les valeurs de y_0 varient suivant les courbes, car les électrodes ont été reconstituées à maintes reprises. Nous avons simplement fait figurer les points expérimentaux, la précision des mesures ne permettant pas de tracer à



Fig. 7.

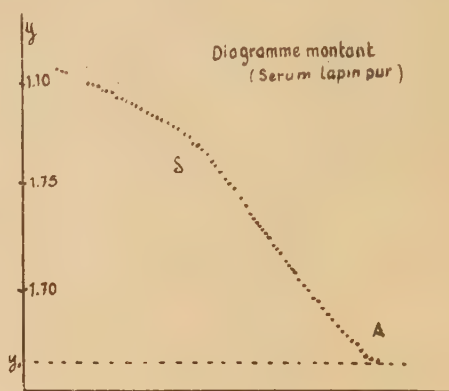


Fig. 9.

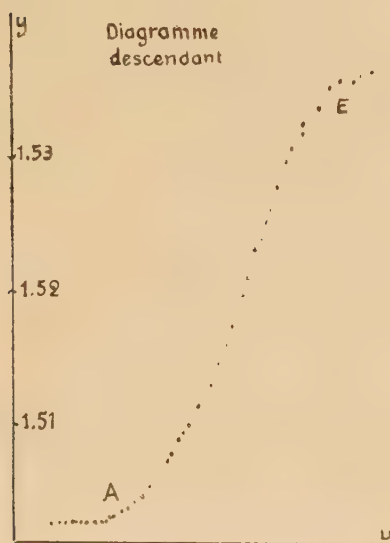


Fig. 8.

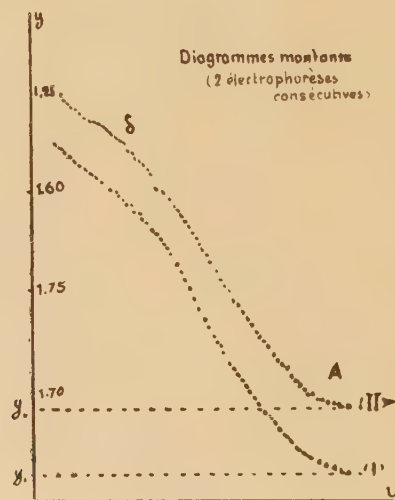


Fig. 10

voisins de 1,7 et l'expérience fournissait directement $1/y$, puisque l'on ne pouvait lire sur le potentiomètre de mesure que des rapports inférieurs à l'unité, soit de l'ordre de 0,6.

Les substances soumises à l'expérience ont été des sérums assez divers, dont nous avons pu disposer parmi les sérums confiés au Centre d'Électrophorèse.

Sur les quelques diagrammes de la page suivante, ont été portées en ordonnées les valeurs de y ; l'axe

coup sûr des courbes dont les changements de pente auraient correspondu chacun à une variation effective de conductivité en B, au passage d'un ménisque. Le diagramme double de la figure IV, relatant les résultats de deux expériences consécutives, menées dans des conditions aussi voisines que possibles, donne une idée de la valeur que l'on peut réellement attribuer aux changements de pente ; il met par ailleurs en lumière une notable dérive du y_0 , que nous

avons imputée par la suite à un lent déséquilibre des pentes des deux tubes en opposition, en cours de mesure, vraisemblablement à cause d'une baisse de la tension de chauffage ; il est apparu ainsi comme souhaitable d'effectuer de fréquents équilibrages du pont, en ajustant le potentiomètre P_0 , qui modifie autour de 1 le rapport R_1/R_2 .

De petites capacités de compensation auraient permis d'améliorer le minimum du son à l'équilibre ; de toute façon, une élimination plus fine de l'harmonique II eut accru la précision, et, peut-être, permis à cette méthode de mesure d'être retenue.

Ainsi, considérant toutes les difficultés que nous avons rencontrées pour obtenir finalement des résultats inférieurs à ceux que nous nous étions proposé d'atteindre, nous avons jugé les méthodes potentiométriques avec électrodes-sondes comme inadaptées au but poursuivi, le repérage des ménisques n'étant pas assuré plus que par la méthode de LAGERCRANTZ, qui, elle, a l'avantage de fournir directement les conductivités ajustées. C'est pourquoi nous nous sommes tourné vers cette dernière méthode, pour tenter d'en discuter les points faibles et d'y apporter certaines améliorations.

MESURES D'ÉLECTROPHORÈSE PAR CONDUCTIMÉTRIE

INTRODUCTION

Bien que les résultats de LAGERCRANTZ aient représenté un très gros progrès par rapport à ceux de ses devanciers, ils n'offraient pas un pouvoir de résolution suffisant ; aussi, nous basant sur ses travaux et sur nos expériences antérieures, avons-nous cherché à améliorer sa méthode, en dirigeant nos efforts sur deux points particuliers :

l'un de l'autre dans le thermostat, donc sensiblement à même température, les variations de petite amplitude de cette dernière doivent être sans action appréciable sur l'équilibre du pont.

2° Nous avons procédé à une étude pratique et théorique du pouvoir de résolution, et avons pu l'accroître grâce à certains dispositifs auxiliaires, qui nous ont permis de faire correspondre un point d'inflexion sur le diagramme conductimétrique à chaque ménisque visible sur le diagramme optique.

Néanmoins, il semble bien que, quel que soit le degré de perfection atteint par un diagramme conductimétrique de ce type ; les points d'inflexion en sont des éléments difficilement décelables ; la décomposition en courbes élémentaires relatives à chaque constituant, l'équivalent de la décomposition en courbes de Gauss d'un diagramme optique, est pratiquement malaisée. Aussi, nos derniers travaux ont porté sur le tracé de diagrammes conductimétriques dits « dérivés », et nous ont fourni des résultats comparables à ceux de l'optique.

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Réalisation d'une cellule spéciale

Constitution de la cellule. — Notre cellule affecte la forme d'un tube en U en glaces collées, à branches inégales, dont l'une, longue et plate, est destinée aux mesures. La connection avec les vases à électrodes est assurée par des rodages sphériques normalisés. La face externe de la branche d'expérience est percée de rodages coniques, pour recevoir divers accessoires ; l'autre face porte un rodage conique, épaulé par une collerette. La partie supérieure comporte un petit compartiment isolé, percé de trois rodages, servant à constituer, suivant les besoins, la cellule à conductivité auxiliaire.

Considérant les rodages à partir du bas, nous trouvons un premier tube capillaire (diamètre interne

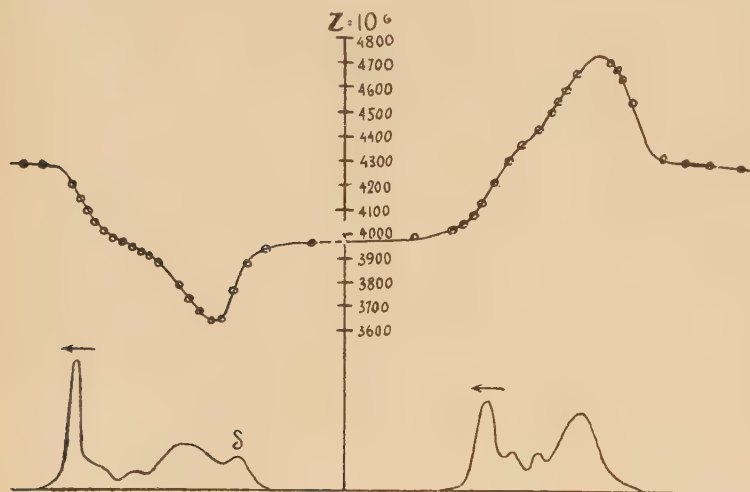


Fig. 11. — Diagramme conductimétrique obtenu par LAGERCRANTZ avec un sérum humain normal à 2 % (en-dessous, le diagramme optique).

1° L'inconstance de température de sa cellule ne lui permettait que d'exploiter très incomplètement les possibilités de son appareillage électrique de haute précision ; en effet, pour obtenir une conductance avec une précision de 0,01 %, il faut une stabilité de température de l'ordre de 0,01°C, pratiquement irréalisable dans un thermostat d'Électrophorèse. Nous avons pensé réduire considérablement ce facteur perturbateur en remplaçant la résistance étalon du pont de mesures par une cellule de conductivité de type classique, de constante voisine de celle des électrodes de la cellule d'Électrophorèse, et remplie de la solution tampon ; ces deux éléments, montés en opposition, remplis de liquides de coefficients de température voisins, placés à proximité

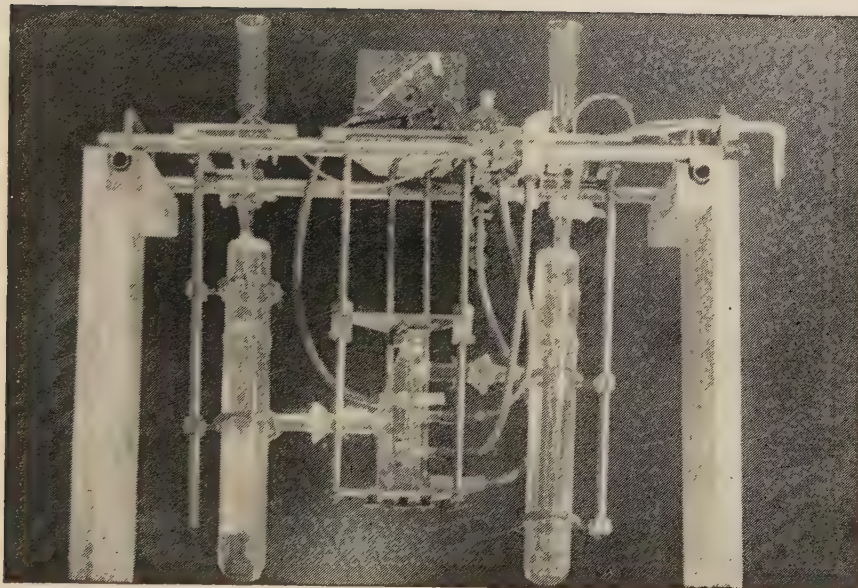


Fig. 12. Ensemble de l'appareillage.

0,5 mm.) débouchant au ras du fond de la cuve, et destiné à y introduire la protéine. Les deux tubes capillaires suivants (diamètre 0,3 mm.) permettent de constituer une surface de séparation à deux niveaux différents, celui du bas, en vue d'électrophorèses montantes longues, et celui du haut, en vue de séparations montantes rapides et de séparations descendantes. Nous trouvons ensuite, face à face, des emplacements pour les électrodes de mesure, que nous décrirons bientôt. Enfin, le compartiment supérieur présente en regard deux rodages porte-électrodes, le troisième servant à fermer de façon étanche.

Le reste de la verrerie ne présente rien de particulier vis-à-vis d'un ensemble classique. L'un des vases à électrodes peut être mis en relation avec le tube auxiliaire, où l'on suit le déplacement de la colonne liquide lors de la compensation. Les électrodes amenant le courant continu sont en toile d'argent chloruré, l'anode baignant dans du KCl en solution saturée, pour éviter les dégagements gazeux.

Fixation des électrodes. — L'agencement des électrodes de mesure représente une part considérable du travail de mise au point.

Longtemps, nous avons utilisé des tubes de verre rodés, dans lesquels les électrodes étaient mises en place dans un bouchon de liège ; après platinage et chauffage au rouge, une cire était coulée de manière à affleurer leur surface sans la souiller ; la saillie à l'intérieur de la cellule était minima. Mais nous avons été amené à penser que des infiltrations se produisaient entre leur face interne et la cire, ce qui entraînait une modification de leur constante ; de plus, une solution d'une certaine composition qui s'était infiltrée à un moment donné, pouvait ensuite diffuser dans des couches nouvelles et affecter les mesures.

Nous avons donc abandonné cette disposition d'électrodes collées à la paroi, à laquelle LAGERCRANTZ semblait pourtant avoir attaché beaucoup d'importance. Il ne nous a pas paru prohibitif de faire saillir nos micro-électrodes au sein même de la colonne liquide : les surfaces de séparation n'en sont pas affectées, au regard d'un minutieux examen du diagramme optique en cours de compensation, à la vitesse à laquelle est opérée cette compensation.

De façon à minimiser encore les infiltrations possibles à la base des électrodes, nous les avons enserrées dans une perle de verre, ce qui assurait la permanence de la surface utile plongée au sein du liquide (cf. fig. 13, II).

Cependant, des faits plus graves se produisaient : au bout d'un certain temps, le ciment fusible se décollait de la paroi de verre, et la porte était ouverte

à de larges infiltrations dans le tube-sonde. Une expérience simple nous convainquit que la cause de cet accident résidait dans le brusque abaissement de température au moment de la mise dans le thermostat. Une plus grande souplesse du ciment ne pouvait être obtenue qu'au prix d'une plus grande aptitude à la déformation lente, et un compromis apparaissait difficile.

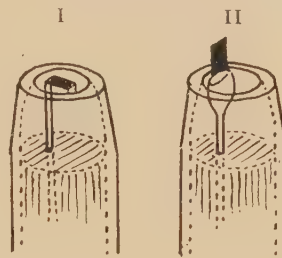


Fig. 13.

Nous avons alors eu recours à des tubes-sondes en plexi-glass, qui furent finalement adoptés. Initialement nous y introduisions par perçage à chaud nos fils de platine, qui s'y trouvaient en quelque sorte scellés, mais l'opération était assez aléatoire, et nous devions compléter l'obturation en coulant du plexi-gum. L'ensemble ainsi préparé était mis à l'étude pendant au moins 24 heures ; mais il fallait doser convenablement le plexi-gum pour éviter le ramollissement du plexi-glass, qui acquerrait alors la consistance du caoutchouc.

Actuellement, nous perçons le plexi-glass de part en part à un diamètre légèrement supérieur à celui de la perle de verre enserrant les électrodes ; l'ensemble est introduit dans le trou, et maintenu en place par un ciment consistant en du talc aggloméré et intimement pétri avec un vernis au polystyrène. Après une journée complète à l'étuve, on arase soigneusement la surface au pied des électrodes, et y applique successivement plusieurs couches de ce vernis, avec séchage à l'étuve entre chaque couche. L'ensemble est parfaitement étanche ; la perle de verre, dépassant légèrement, assure la définition nette du pied des électrodes, qu'il est commode de chauffer rapidement au rouge avec un minuscule chalumeau avant le platinage.

Nous examinerons en détail la structure même des électrodes au cours de l'exposé de nos méthodes de mesure successives.

NOTES SUR QUELQUES PROCESSUS EXPÉRIMENTAUX

Il nous paraît essentiel d'insister sur des détails expérimentaux qui ont une grande importance pour la bonne marche des expériences.

Remplissage. — Le remplissage de tout l'appareil avec la solution tampon est effectué une fois rempli de protéine et débarrassé de bulles d'air le tube débouchant au bas de la cuve : on obtient ainsi dès le début de la montée de la protéine un front net.

Une fois le ménisque arrivé au niveau du capillaire où l'on se propose de le parfaire, la meilleure méthode consiste, les niveaux dans les entonnoirs des vases à électrodes étant égalisés, à ouvrir leurs deux robinets et à faire écouler le liquide par le capillaire ; on obtient ainsi la finesse maxima, mais nous avons finalement préféré opérer de la façon suivante : si l'électrophorèse doit être montante, on fait écouler par le capillaire en laissant monter la protéine, et le ménisque se forme à quelques dixièmes de millimètre au-dessus ; si l'électrophorèse doit être descendante, il est préférable, une fois la surface de séparation montée au-dessus du capillaire, de fermer l'arrivée de protéine, et d'ouvrir le robinet d'entonnoir du vase à électrode correspondant pour faire écouler par le capillaire ; le ménisque se forme alors un peu en dessous. Les détails de cette procédure ont pour but de laisser le capillaire rempli d'une solution d'une composition voisine de celle de la couche liquide qui demeurera à son niveau au cours de l'expérience ; sinon, des extra-gradients peuvent prendre naissance.

Par ailleurs, si le déplacement de la surface de séparation au cours de sa formation s'est opéré trop rapidement, les couches liquides voisines de la paroi ont suivi avec un certain retard, ce qui a pour effet d'étaler anormalement le ménisque au bout d'un certain temps.

Compensation. — Notons enfin que, lors de toutes nos expériences, la compensation s'est effectuée en faisant monter la colonne liquide par adduction de protéine, et en la faisant défiler devant les électrodes de mesure placées à la partie supérieure.

MATIÈRE UTILISÉE

Toutes les expériences décrites ci-après ont été effectuées (sauf exceptions précisées) avec des solutions de plasma humain desséché, obligeamment fourni par le Centre de Réanimation de l'Armée, à Clamart.

Le plasma pulvérulent était réparti en doses de 1 g. dans des tubes scellés, brisés au moment de l'emploi.

Nous avons uniformément utilisé un tampon ayant la composition suivante :

PO_4HNa_2 ,	12 H_2O	537 g.
$\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$		22,65 g.

pour 25 litres.

$$\text{pH} = 7,8.$$

Une dose de plasma était dissoute dans 25 cc. de tampon, que l'on centrifugeait ensuite pour éliminer partiellement quelques traces de matière insoluble provoquant la turbidité, puis dialysait sous cellophane contre 1.500 cc. de tampon durant au moins 24 heures au frigidaire.

DIAGRAMMES CONDUCTIMÉTRIQUES NORMAUX

MESURES AVEC ÉLECTRODES ORDINAIRES

Lors de ces mesures, nous avons considérablement réduit le facteur perturbateur constitué par l'instabilité de la température, comme exposé dans l'introduction.

Toutes ces expériences ont été effectuées avec un appareillage électronique monté au laboratoire, et formé d'un bloc unique : alimentation secteur, générateur basse-fréquence, amplificateur de zéro avec œil cathodique. Le montage ne présente rien de particulier, comme on peut en juger sur la figure ci-dessous.

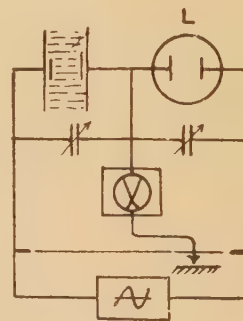


Fig. 14.

L'examen des diagrammes de la page suivante fait ressortir la régularité avec laquelle les points expérimentaux sont alignés ; il ne semble pas cependant possible de tracer une courbe dont les points d'inflexion coïncideraient à coup sûr avec les pointes du diagramme optique. De tels diagrammes nous apparaissent néanmoins suffisants pour calculer les conductivités ajustées et atteindre des mobilités correctes.

DISPOSITIF DE CORRECTION : L'ANNEAU DE GARDE

a) **Principe.** — Si l'on veut accroître le pouvoir de résolution des électrodes, il faut pouvoir mesurer la

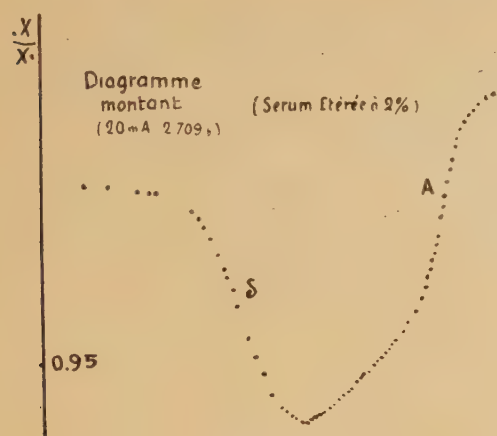


Fig. 15.

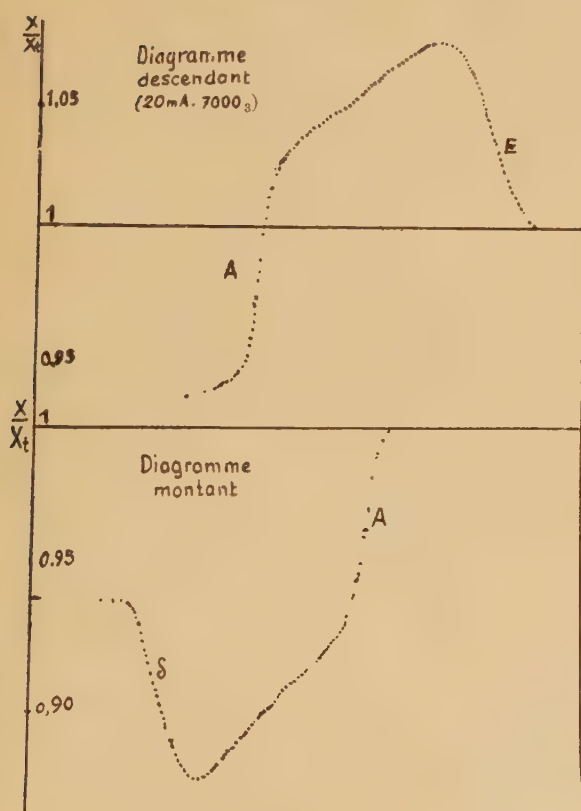


Fig. 16.

NOTA. — On a porté en ordonnées le rapport de la conductivité en chaque point χ à celle du tampon χ_t prise pour terme de comparaison.

conductivité dans une région très étroite autour d'une section droite de la cellule. Comme l'a signalé, sans l'essayer, LAGERCRANTZ, on peut éliminer le courant parasite passant en dehors de l'espace compris entre les électrodes par l'emploi d'un anneau de garde, comme pour les mesures de capacité en Élec-

trostatique. C'est ce que nous avons essayé de réaliser pratiquement.

L'ensemble comprend trois électrodes :

E formant une électrode de mesure et son anneau de garde, ne faisant qu'un ;

e constituant l'autre électrode de mesure, « protégée » par l'anneau de garde A.

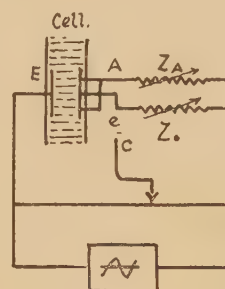


Fig. 17.

Le schéma de principe est le suivant Z_e , en série avec e, est l'impédance étalon, et Z_A , en série avec A, est ajustable, de façon à réaliser $V_{Ae} = 0$ ce qui peut être constaté en branchant entre A et e un amplificateur détecteur de zéro ; en le branchant ensuite entre e et le curseur du potentiomètre P, on peut déterminer le rapport Z_{Re}/Z_e .

Les dimensions relatives de A et de e, ainsi que leur disposition jouent un rôle essentiel, et se déterminent expérimentalement comme le résultat d'un compromis. Si, en effet, A est trop petit et trop éloigné de e, si donc les impédances Z_{Ae} et Z_{Ae} sont trop fortes, la garde sera peu efficace ; mais, si, au contraire, ces impédances sont trop faibles vis-à-vis de Z_{Re} , les minima de la tension de déséquilibre V_{Ae} , lors de l'ajustage de Z_A , sont flous, et les mesures perdent leur précision, car un courant notable peut être dérivé entre A et e. Pratiquement, on constate qu'un léger

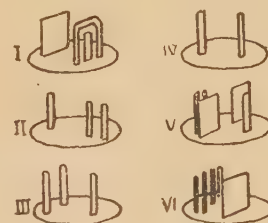


Fig. 18.

écart entre les potentiels V_A et V_e n'a qu'une influence négligeable sur la position d'équilibre du curseur du potentiomètre, ce qui facilite les opérations.

b) **Mesures.** — La figure I ci-dessus montre la disposition des électrodes utilisées, et réalisées avec du fil de platine de 0,4 mm. aplati au marteau, découpé et limé ;

Z_e , était constituée par la cellule de conductivité auxiliaire, et Z_A , par une décade de résistances ; des capacités de compensation étaient disposées suivant les besoins. Le curseur de P était mis à la masse comme d'ordinaire, l'annulation de V_{Ae} était obtenue en ajustant Z_A . l'amplificateur connecté entre les points A et e par l'intermédiaire d'un transformateur.

A titre purement indicatif, nous donnons les valeurs des diverses impédances mesurées séparément, la cellule étant remplie de tampon ; bien entendu, ces valeurs ne sont plus les mêmes une fois les électrodes connectées selon le schéma, car la répartition des lignes de courant devient alors tout autre.

$$Z_e = 480 \text{ ohms}$$

$$Z_{AE} = 235 \quad \gg$$

$$Z_{Be} = 360 \quad \gg$$

$$Z_{Ae} = 122 \quad \gg$$

Au début d'une série de mesures, on annulait V_{Ae} une fois pour toutes, puis l'on suivait les variations de Z_{Be} uniquement par le jeu du curseur du potentiomètre.

Il convient de noter que cette façon d'opérer, théoriquement incorrecte, était pourtant justifiée en pratique ; en effet, une fois annulée la tension V_{Ae} , la cuve remplie de liquide homogène, les rapports Z_{EA}/Z_{Be} et Z_A/Z_e demeurent constants dans la suite, quelle que soit la conductivité du liquide dans la cellule d'électrophorèse, et cette tension reste nulle. Le désaccord ne peut se produire qu'en présence de gradients de conductivité dans la zone des électrodes. La courbe ci-jointe, la première où nous ayons pu faire correspondre exactement des points d'inflexion à des pointes du diagramme optique, et cela de façon reproductible, justifie *a posteriori* le procédé ; cette courbe, obtenue avec une séparation peu poussée, est à rapprocher de la figure 15. Il demeure cependant la possibilité de petites variations du rapport Z_A/Z_e , car Z_A est constante, alors que Z_e est fonction de la température ; mais nous avons vu que, si Z_{EA} est suffisamment faible, un léger déséquilibre du potentiel de l'anneau de garde est sans influence appréciable sur la position d'équilibre du curseur du potentiomètre.

Quoi qu'il en soit, nous avons procédé à l'étude de quelques servo-mécanismes électroniques simples destinés à assurer automatiquement l'annulation de V_{Ae} . Nous n'en avons pas poursuivi l'emploi sur

notre montage pour des raisons d'ordre essentiellement pratique, tenant à l'encombrement et à la complexité de l'ensemble, et parce que les transformateurs basse-fréquence non blindés dont nous disposions alors introduisaient des ronflements de secteur intolérables.

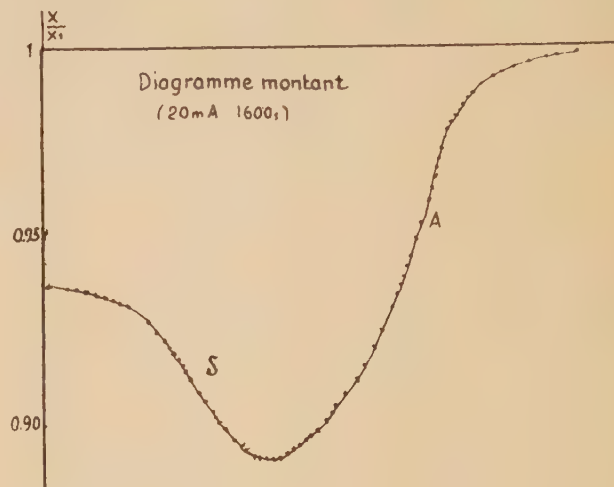


Fig. 19.

CONCLUSION

Ce dernier dispositif marque la fin de nos mesures conductimétriques inspirées de LAGERCRANTZ. Nous pensons que l'anneau de garde permet d'atteindre la conductivité au niveau d'une section droite de la cellule, d'une épaisseur limitée par la largeur même de l'électrode « protégée », et cela tout en conservant une surface d'électrode satisfaisant à la loi de KOHLRAUSCH (cf. LAGERCRANTZ). Il ne semble pas que la recherche d'une précision supérieure (nous estimons pouvoir atteindre χ/χ_1 avec une erreur inférieure à $3 \cdot 10^{-4}$) et d'un plus grand pouvoir de résolution présente un intérêt dans cette voie, si l'on n'envisage que d'atteindre les valeurs réelles des mobilités ioniques ; mais, si l'on veut tracer des diagrammes conductimétriques se suffisant à eux-mêmes pour repérer les surfaces de séparation, les coordonnées (χ, x) sont d'un emploi malaisé, même en supposant atteinte une perfection absolue ; il n'est pour s'en convaincre que d'examiner les diagrammes optiques équivalents, obtenus en intégrant graphiquement les diagrammes classiques donnant $\frac{\partial n}{\partial x}(x)$. C'est pourquoi nos travaux les plus récents ont porté sur l'obtention de courbes figurant les variations de $\frac{\partial \chi}{\partial x}(x)$, et ainsi équivalentes aux diagrammes optiques classiques.

DIAGRAMMES CONDUCTIMÉTRIQUES DÉRIVÉS

PREMIÈRE IDÉE

L'idée fondamentale des électrodes dites « différentielles » est de constituer deux petites cellules à conductivité élémentaires, dont les conductances soient en rapport constant en milieu homogène, et variable seulement en présence de gradients de conductivité.

Lors de nos premiers essais, trois sondes étaient placées à distances inégales dans le plan d'une section droite de la cuve; les électrodes extrêmes étaient placées en dérivation sur le potentiomètre de mesure et sur le générateur basse-fréquence, tandis que l'amplificateur de zéro était branché entre l'électrode centrale et le curseur, dont la position d'équilibre variait au passage d'un gradient (cf. fig. II, p. 15). Malheureusement, un tel dispositif se prêtait mal au calcul.

DEUXIÈME IDÉE

Le premier procédé abandonné, nous avons fait appel au suivant :

On compare les conductivités de deux couches liquides voisines, distantes de Δx ; l'expérience fournissant le rapport de ces deux conductivités, soit y , on a :

$$\chi_1 = \chi(x) + \frac{\partial \chi}{\partial x} \Delta x \quad \chi_2 = \chi(x)$$

$$y = \frac{\chi_1}{\chi_2} = 1 + \frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial x} \Delta x.$$

Δx étant en première approximation une constante, on atteint le gradient de conductivité relatif $\frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial x}$;

mais, comme, vis-à-vis de $\frac{\partial \chi}{\partial x}$, χ subit des variations de faible amplitude et peut être considérée comme une constante, on atteint donc $\frac{\partial \chi}{\partial x}$. La discussion détaillée de cette question sera d'ailleurs abordée au dernier chapitre.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Circuit de mesure. — Trois électrodes E, e_1 et e_2 sont disposées en triangle isocèle à base étroite (cf. fig. III, p. 15); le courant, entrant par E, se partage

entre e_1 et e_2 reliées aux extrémités du potentiomètre P, et sort par le curseur, que l'on ajuste pour assurer constamment l'annulation de $V_{e_1 e_2}$, ce qui est cons-

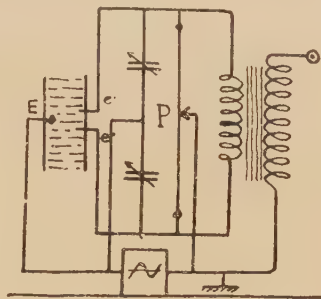


Fig. 20.

taté par l'amplificateur de zéro, connecté par l'intermédiaire d'un transformateur. On notera que le curseur et la borne correspondante du générateur sont mis à la masse. Des capacités de compensation permettent de parfaire l'équilibrage du pont. Ainsi, on peut lire sur le potentiomètre le coefficient de partage du courant entre e_1 et e_2 , et donc le rapport y à un facteur constant près, d'ailleurs très voisin de l'unité.

Amplificateur. — N'ayant plus alors la disposition du bloc générateur-amplificateur, nous avons utilisé le générateur Bazin qui nous avait servi auparavant.

Un amplificateur fut établi par nos soins, selon le schéma p. 18. Nous noterons ses caractéristiques essentielles :

Alimentations extérieures par courant alternatif sous 6 volts et haute tension stabilisée, ce qui élimine les ronflements parasites induits par les transformateurs sur les tubes par effet microphonique.

Deux étages d'amplification de tension par pentodes.

La tension amplifiée est, d'une part, détectée par diode et appliquée après filtrage des composantes alternatives résiduelles à la grille d'un œil cathodique à deux sensibilités. Nous avons choisi un tube dont les secteurs d'ombre puissent se croiser, ce qui suppose une sélection parmi les tubes tout venant. La cathode est portée à un potentiel positif ajustable par potentiomètre, ce qui permet de placer le point de fonctionnement à la limite du croisement du secteur d'ombre choisi; dans ces conditions, alors que ce secteur apparaît sous forme d'une mince ligne sombre, le moindre accroissement de la tension d'entrée provoque son évanouissement, ce qui assure la sensibilité maxima.

D'autre part, la tension amplifiée est appliquée à un triode chargé par un transformateur, dont le se-

phorèse ; un modèle ordinaire exigeait de se trouver à au moins 1 m. 50 de l'appareillage, et dans une orientation d'ailleurs critique. Un transformateur de modulation de haut-parleur, primitivement utilisé comme élévateur d'impédance, était entaché d'un effet microphonique intense qui interdisait pratiquement tout mouvement à l'opérateur.

Nous avons ainsi notablement augmenté le rapport signal bruit de fond ; en comprenant sous cette dernière dénomination tous les parasites et ronflements.

Cependant une dernière cause de ronflement, et non des moindres, subsiste, constituée par le potentiomètre de mesure lui-même ; en effet, ses dix spires de large section captent les champs parasites ; alors que, dans un montage conductimétrique ordinaire, les tensions induites dans les deux moitiés de part et d'autre du curseur se neutralisent à l'entrée de l'amplificateur, elles s'ajoutent ici, et sont ainsi impossibles à éliminer.

Il apparaît ainsi souhaitable d'augmenter encore le confort des mesures en éliminant plus à fond ces parasites par des filtres. On trouvera au chapitre suivant la description de filtres à réaction dont les essais nous ont paru encourageants.

MESURES

Utilisant pour toutes nos mesures un même appareillage électrique, nos travaux ont surtout porté sur la réalisation d'électrodes à pouvoir de résolution croissant.

Après avoir utilisé des sondes constituées par des fils de platine de 0,4 mm. de diamètre, ayant sensiblement pour longueur la largeur de notre cellule, soit 3 mm. (cf. fig. III et suivantes, p. 15) et rapproché de plus en plus les fils e_1 et e_2 , nous avons pris pour ces deux électrodes des fils de 0,1 mm. ce qui représente pour la réalisation de l'ensemble des difficultés techniques considérables, notamment pour leur scellement dans une perle de verre au chalumeau ; elles devaient être ajustées par tâtonnement pour obtenir un rapport y voisin de l'unité.

Nous leur avons adjoint ensuite deux écrans isolants verticaux en papier pelure imprégné de vernis au polystyrène, destinés à concentrer les lignes de courant dans un étroit espace ; l'efficacité de ce dispositif est examinée au dernier chapitre (cf. fig. V, p. 15).

Les planches I et II ci-après montrent quelques diagrammes obtenus avec cet appareillage, la planche I, avec les électrodes primitives, la planche

PLANCHE I

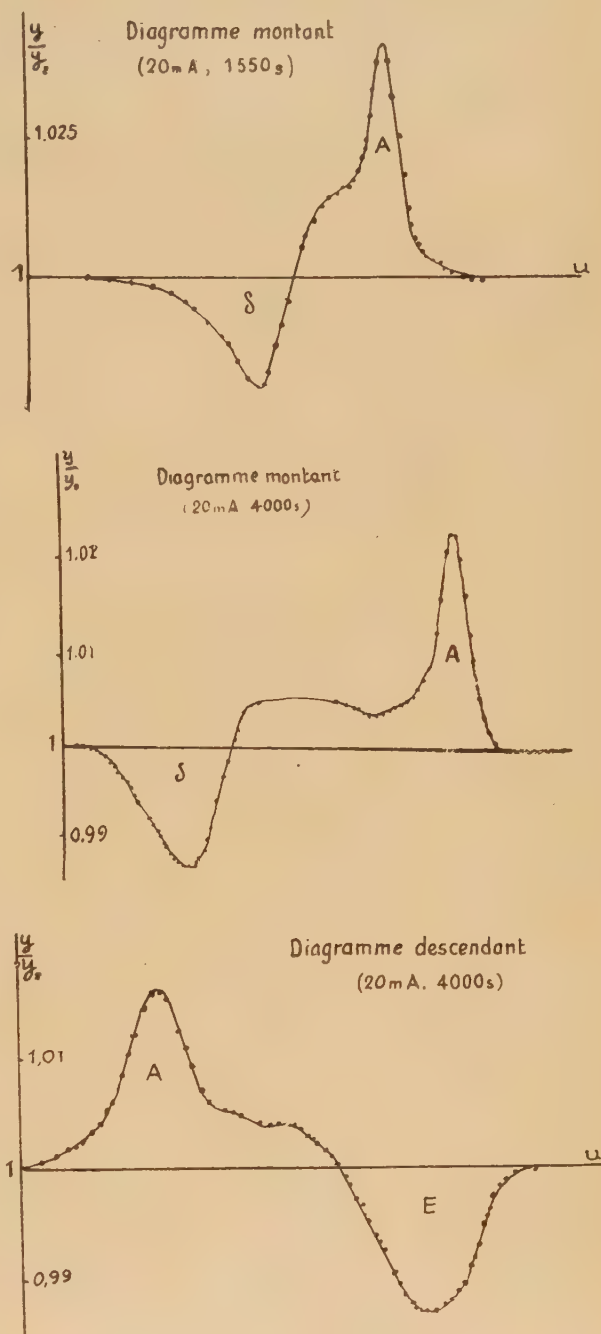


Fig. 22, 23, 24.

II, avec les électrodes fines et les écrans ; les trois derniers, pour lesquels la séparation électrophorétique a été plus poussée, peuvent souffrir la comparaison avec les diagrammes optiques. On remarquera que les gradients δ et ε présentent une variation de

PLANCHE II

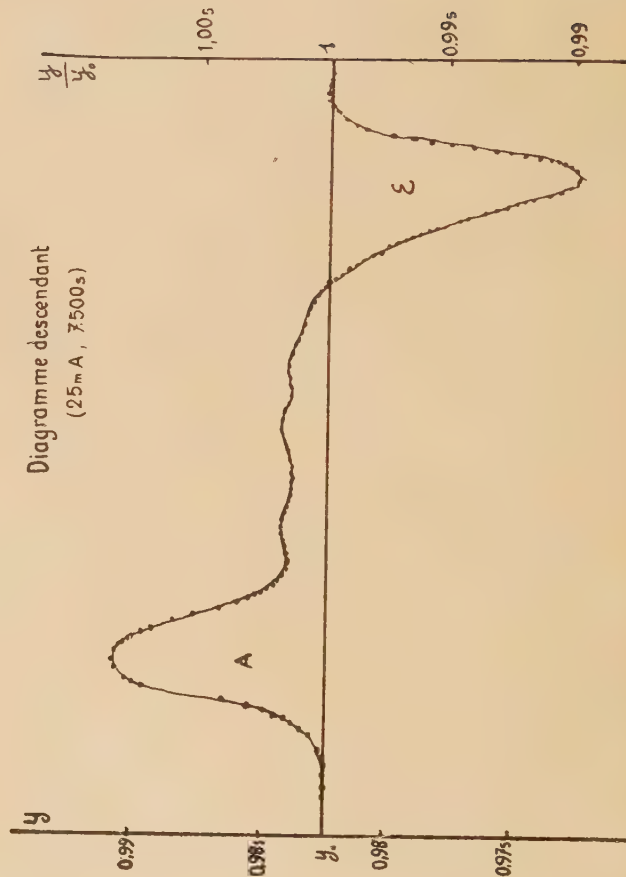
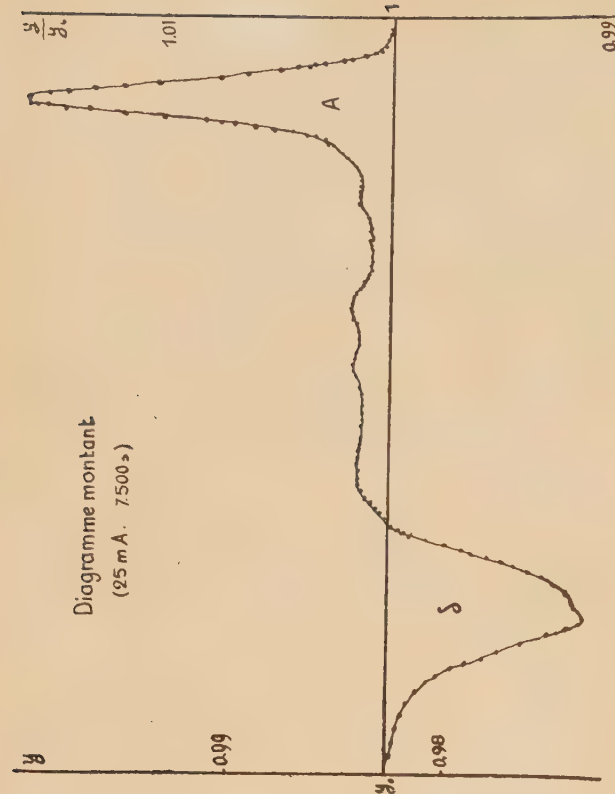
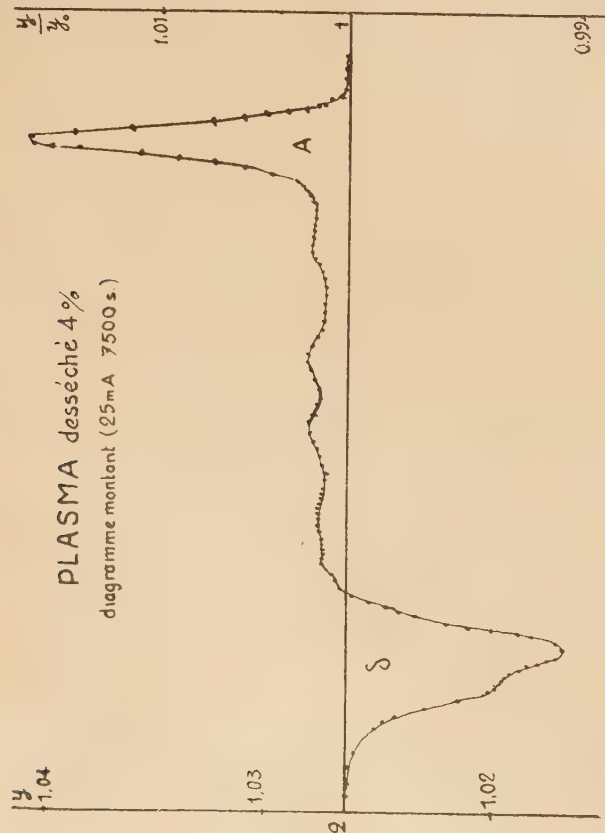


Fig. 25, 26, 27.

conductivité de sens opposé à celle des autres gradients (ce qui était naturellement déjà visible sur les diagrammes antérieurs obtenus par d'autres méthodes), et beaucoup plus considérable. Les δ des deux diagrammes montants de 7500 secondes n'offrent

La planche III montre deux courbes obtenues directement par lecture sur millivoltmètre de la tension de sortie de l'amplificateur ; pour cela, le potentiomètre était réglé une fois pour toutes au départ, de manière à annuler cette tension en l'absence de

PLANCHE III

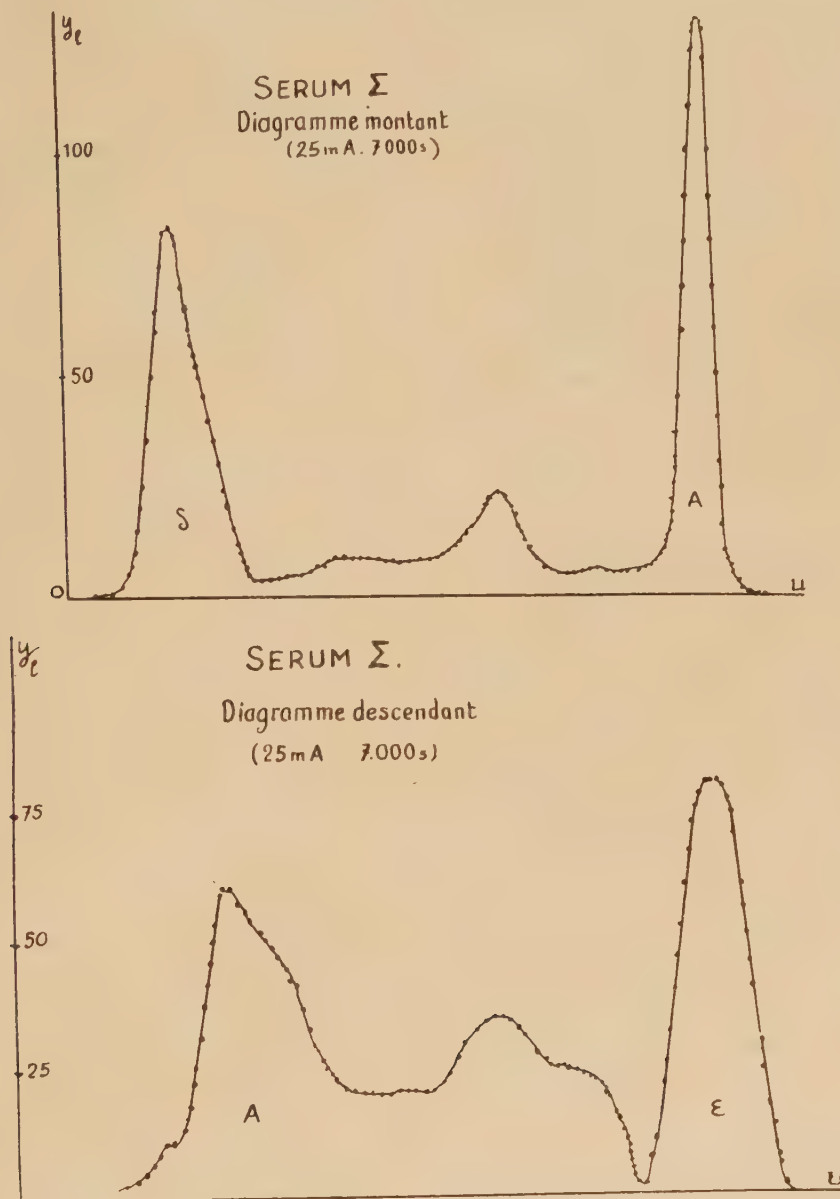


Fig. 28, 29.

pas la même forme, mais ces petites anomalies, sans importance, sont relatives à des artefacts visibles sur les diagrammes optiques correspondants et prenant naissance au niveau du capillaire de départ.

gradients. Bien entendu, la détection a redressé les pointes des deux gradients δ et ε ; le coude en a eu pour effet d'aplatir le diagramme montant dans la région des globulines, dont la forme, sur le descendant, rend l'anomalie moins visible.

DISPOSITIF DE CORRECTION : L'ANNEAU DE GARDE

a) Application aux électrodes différentielles. —

Les résultats encourageants que nous avons obtenus avec l'anneau de garde pour le tracé de diagrammes conductimétriques normaux nous ont engagé à l'essayer sur les électrodes différentielles, avec cette particularité que le montage est encore plus complexe.

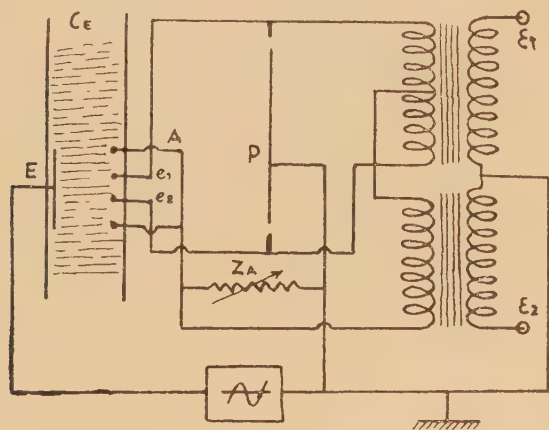


Fig. 30.

En plus des éléments figurant déjà sur la figure 10, deux électrodes supplémentaires, constituant l'anneau de garde A, sont reliées à la masse par une impédance ajustable Z_A , réalisée avec des boîtes de résistances ; le primaire d'un deuxième transformateur est connecté entre A et le point-milieu du primaire du transformateur relié aux bornes du pont. Le curseur de P étant d'abord réglé à mi-course, on ajuste Z_A de manière à obtenir un minimum, l'amplificateur étant branché en ε_2 ; le branchant ensuite en ε_1 , on équilibre le pont en agissant sur le curseur ; on réajuste alors Z_A si nécessaire. Naturellement, des capacités de compensation améliorent nettement les minima. Conformément à ce qui a été exposé précédemment sur l'anneau de garde, ce réglage est fait une fois pour toutes au début d'une série de mesures.

b) Mesures. — Nous avons utilisé, en raison de l'extrême fragilité des fils de platine de 0,1 mm. des électrodes en fil iridié à 20 % de 0,2 mm (cf. fig. VI, p. 15) ; les quatre fils, dont les deux extrêmes constituent l'anneau de garde, sont disposés dans un plan parallèle à celui d'une plaque E réalisée en fil de platine aplati au marteau.

Les courbes suivantes montrent qu'une séparation des composants essentiels du plasma a pu être réalisée au bout d'un temps d'électrophorèse réduit ; on

pourra les comparer avantageusement à celles de la planche I obtenues sans dispositif de correction.

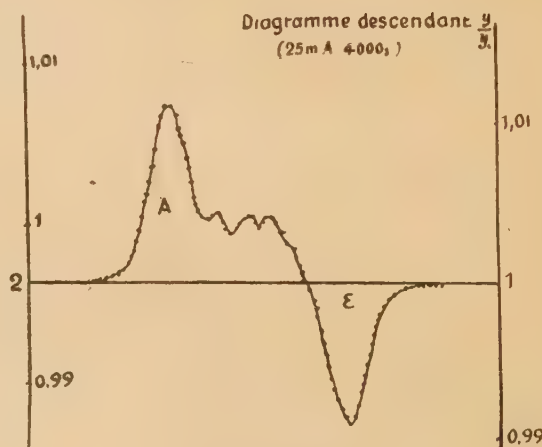
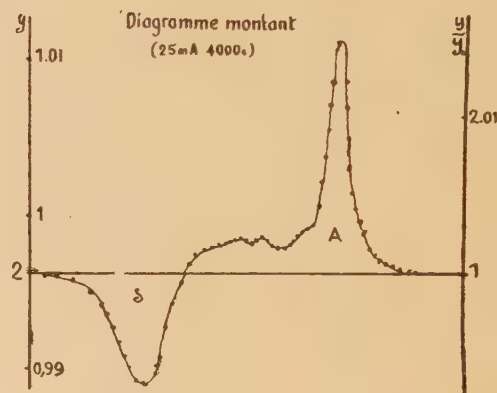
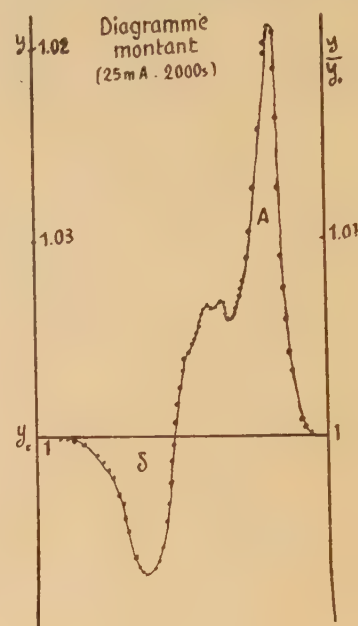


Fig. 31, 32 et 33.

NOTES SUR QUELQUES DISPOSITIFS AUXILIAIRES UTILISABLES DANS LES MONTAGES CONDUCTIMÉTRIQUES

COMPENSATION DES DÉPHASAGES PAR TUBE A RÉACTANCE

L'équilibrage des différents ponts de mesure des conductivités en courant alternatif à fréquence musicale requiert l'ajustage de capacités de compensation variables ; ces dernières devant parfois atteindre des valeurs assez élevées, au condensateur variable ordinaire il faut adjoindre des condensateurs fixes ; lors de longues séries de mesures, les ajustages pouvant être fréquents, nous avons songé, pour simplifier cette opération ; à utiliser un tube à réactance, équivalent à une capacité à gamme de variation étendue.

La première condition à remplir par un tel montage est de se comporter en réactance pure, dépourvue de toute composante réelle appréciable, cela afin de ne pas modifier par effet de shunt les résistances du pont ; ce montage doit encore éviter d'introduire des termes harmoniques par distorsion due au tube lui-même.

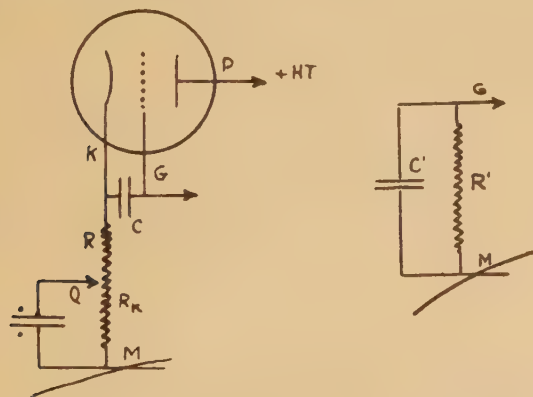


Fig. 34.

Le montage utilisé comporte, comme l'indique la figure 34, un triode à charge cathodique R variable suivant la portion de la résistance de cathode découpée par un fort condensateur électrochimique ; la capacité propre grille-cathode, qui intervient dans l'effet MILLER, est shuntée par une capacité extérieure C, dont la valeur fixe la limite supérieure de la capacité variable équivalente au système entre les points G et M.

Les formules relatives aux tubes à réactance sont

bien connues, toutefois, nous avons soumis notre schéma au calcul, pour déterminer dans quelle mesure la première condition pouvait être vérifiée ; quant à la seconde, elle l'est d'autant mieux que l'amplitude de la tension alternative est faible vis-à-vis de la portion rectiligne de la caractéristique dynamique du tube ; la contre-réaction du montage cathodyne a d'ailleurs pour effet de réduire la portion de caractéristique utilisée, et les considérations d'ordre électrochimique relatives aux mesures conductimétriques invitent à opérer avec les tensions les plus faibles possibles.

Calcul de l'impédance entre G et M. Nous poserons :

intensité GK	i
intensité PK	i'
tension PK	V_p
tension GK	V_g
tension GM	u
pulsation de U	ω
résistance interne du tube	ρ
transconductance du tube	s

Nous ne considérons que les composantes alternatives des intensités et des tensions ; dans ces conditions,

$$i' = \frac{V_p}{\rho} + sV_g = -\frac{R}{\rho}(i + i') + s[u - R(i + i')];$$

d'où :

$$(1) \quad i' \left(1 + sR + \frac{R}{\rho}\right) = su - R\left(s + \frac{1}{\rho}\right)i$$

Par ailleurs,

$$(2) \quad i = C \frac{\partial V_g}{\partial t} = C \frac{\partial u}{\partial t} - CR \left(\frac{\partial i}{\partial t} + \frac{\partial i'}{\partial t} \right).$$

En dérivant (1), ce qui donne :

$$\left(1 + sR + \frac{R}{\rho}\right) \frac{\partial i'}{\partial t} = s \frac{\partial u}{\partial t} - R \left(s + \frac{1}{\rho}\right) \frac{\partial i}{\partial t},$$

et en portant dans (2), on obtient :

$$(3) \quad \left(1 + sR + \frac{R}{\rho}\right)i + CR \frac{\partial i}{\partial t} - C \left(1 + \frac{R}{\rho}\right) \frac{\partial u}{\partial t} = 0$$

Comme pratiquement le rapport R/ρ est petit, cette équation équivaut à :

$$(3') \quad (1 + sR)i + CR \frac{\partial i}{\partial t} - C \frac{\partial u}{\partial t} = 0.$$

En remplaçant u et i par leurs expressions de la forme

$$u = u_0 e^{j\omega t}, \quad i = \lambda u_0 e^{j(\omega t + \varphi)},$$

(3') devient :

$$(4) \quad \lambda(1 + sR)e^{j\varphi} + j\lambda CR\omega e^{j\varphi} - jC\omega = 0$$

L'impédance du système entre G et M est celle d'une capacité C' , shuntée par une résistance R' , soit :

$$Z = \frac{jR'}{j - R'C'\omega}.$$

En écrivant $u = iz$ on obtient :

$$(5) \quad j\lambda R'e^{j\varphi} - j + R'C'\omega = 0.$$

De (4) et (5) on tire les expressions de C' et de R' par élimination de $\lambda e^{j\varphi}$:

$$C' = C \frac{1 + sR}{R^2 C^2 \omega^2 + (1 + sR)^2} \approx \frac{C}{1 + sR},$$

$$R' = \frac{(1 + sR)^2}{RC^2 \omega_g^2}$$

car le rapport $\frac{R^2 C^2 \omega^2}{(1 + sR)^2}$ est très petit.

Ainsi, quand, par le jeu du curseur Q, R varie entre 0 et R_K , C' varie entre C et $C/(1 + sR_K)$.

Il ressort de ce calcul que l'étendue de variation de C' croît avec le produit sR_K ; d'autre part, la résistance shunt R' qui doit avoir la plus grande valeur possible, est toujours supérieure à $\frac{4s}{C^2 \omega^2}$, valeur limite atteinte quand $R = 1/s$. On doit donc utiliser un tube à forte transconductance s , à grande résistance interne ρ (pour rendre effectivement petits les rapports négligés), et à courant de grille très faible, pour ne pas accroître ainsi l'effet de shunt de R' .

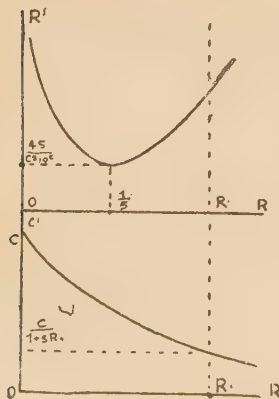


Fig. 35.

Nous avons pratiquement utilisé des penthodes montés en triodes, l'écran étant relié à la plaque, montage le plus simple.

Pour un EL41, avec $R_K = 200$ ohms, $s = 10$ mA/V, $\rho = 20\,000$ ohms, si $C = 5\,000$ pF et $\omega = 5\,000$ sec⁻¹,

$$\frac{R}{\rho} \leq 1\%, \quad \frac{R^2 C^2 \omega^2}{(1 + sR)^2} \leq 3 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{1}{1 + sR_K} = \frac{1}{3} \quad R \geq 70\,M\Omega.$$

mais le courant de grille d'un tel tube ne pourrait être négligé ; un EF42 serait préférable, avec des performances à peu près identiques et $\rho = 8\,000$ ohms. On pourrait avoir une valeur beaucoup plus élevée de ρ en montant le tube en penthode véritable (l'écran étant alimenté à travers une résistance, et découplé à la cathode par un condensateur convenable).

ÉQUILIBRAGE AUTOMATIQUE DU POTENTIEL D'UN ANNEAU DE GARDE

Nous avons vu que l'on peut valablement faire des mesures de conductivité avec un anneau de garde, en annulant une fois pour toutes, au début d'une série de mesures, la différence de potentiel entre cet anneau et l'électrode qu'il « protège ». Néanmoins, pour atteindre une plus grande rigueur, nous avons étudié un dispositif capable de maintenir constamment nulle cette différence de potentiel, une fois la condition remplie au début.

Pour cela, la tension de déséquilibre V_{de} , amplifiée, est appliquée sous impédance convenable, en série ou en parallèle sur l'impédance Z_A , qui devient ainsi auto-ajustable. Divers essais suivant des principes variés nous ont conduit finalement au dispositif suivant :

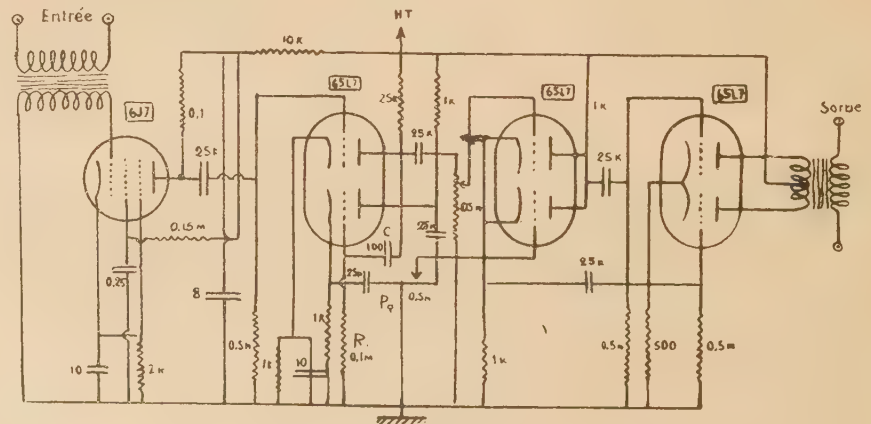


Fig. 36.

Un transformateur, connecté entre A et e, attaque un étage amplificateur de tension à penthode, suivi d'un second étage triode. Dans le but d'appliquer la tension de sortie sur Z_A avec la phase convenable, cette dernière est ajustable autour de zéro au moyen du dispositif suivant : on peut mélanger, en utilisant les grilles du second double-triode, la tension directement amplifiée et une fraction de cette tension, déphasée de $+\frac{\pi}{2}$ ou $-\frac{\pi}{2}$, au moyen du potentiomètre à prise médiane P_φ ; le déphasage initial de $\frac{\pi}{2}$ est obtenu par cellule déphaseuse à résistance-capacité de faible constante de temps (sur notre maquette, $CR = 10 \mu s$). Le dernier tube, monté en amplificateur de puissance push-pull, est chargé par un transformateur connecté en série ou en parallèle à Z_A (pratiquement, nous avons utilisé le montage en parallèle).

transformateur d'entrée, d'un modèle ordinaire, aurait gagné à être remplacé par un modèle blindé contre les champs magnétiques extérieurs, et à enroulements primaire et secondaire isolés électrostatiquement, dans le but d'éviter un couplage capacitif parasite facilitant l'entrée en auto-oscillation.

FILTRAGE DE L'ONDE UTILE DANS LES AMPLIFICATEURS DE ZÉRO

L'équilibrage des différents ponts que nous avons utilisés a toujours été gêné par le fait que les minima ne pouvaient jamais être nuls ; en effet, si l'usage de capacités de compensation permet généralement d'obtenir un excellent minimum — pratiquement nul — de l'onde fondamentale, ce dernier est entaché par la présence d'harmoniques et surtout de ronflements de secteur, à des degrés divers suivant les cas (tout particulièrement dans notre montage différen-

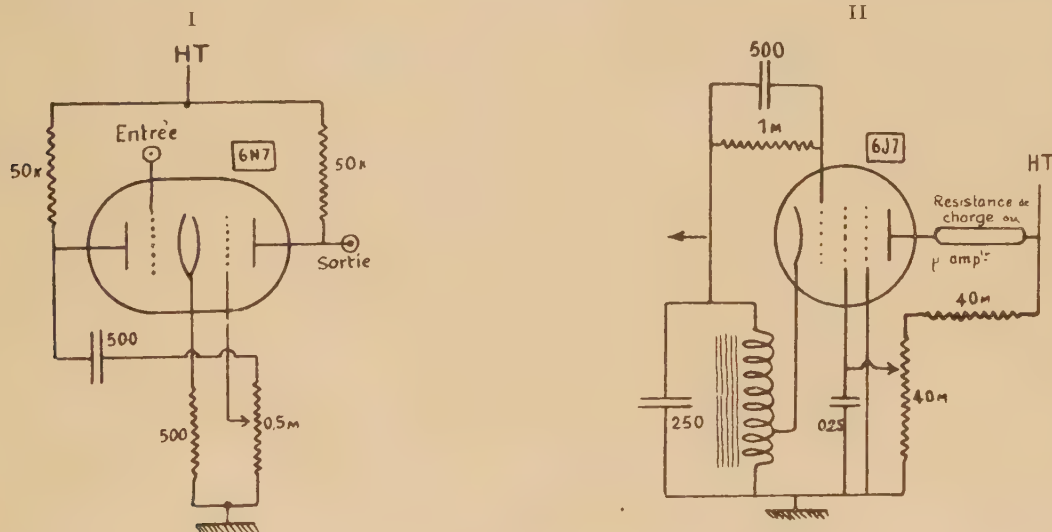


Fig. 37.

Dans ces conditions, le gain de l'amplificateur étant d'abord nul, l'impédance Z_A est effectivement formée de la résistance matérielle qui la constitue essentiellement, en série ou en parallèle avec la résistance interne du tube de puissance, multipliée par le carré du rapport de transformation du transformateur de sortie. Le sens de branchement de ce dernier étant correct, la tension V_{Ae} reste ensuite nulle en équilibre stable, d'autant plus que le gain de l'amplificateur est plus élevé, et que la phase est mieux ajustée ; mais ce gain doit rester en deçà d'une certaine valeur, déterminable expérimentalement, sinon, le système entre en auto-oscillation. Sur notre maquette, le

tiel). L'usage du casque téléphonique permet certes de distinguer ces différents sons les uns des autres, mais ils n'en constituent pas moins une gêne considérable.

L'emploi de filtres peut éliminer dans une grande proportion les ondes parasites ; nous avons porté nos efforts non pas sur de simples quadripôles passifs, mais sur des filtres à réaction comportant des tubes électroniques, plus efficaces dans le registre basse-fréquence.

Nous signalerons tout d'abord le plus perfectionné et le plus moderne de ces dispositifs, le « Sélectoject » mis au point par les amateurs américains W6QYT et W6VQL pour éliminer certains sifflements sur des

récepteurs de trafic ; ce montage, comportant deux doubles-triodes montés en oscillateur à résistances-capacités, à fréquence ajustable par résistance, réglé à la limite de l'accrochage, constitue un filtre à bande passante très étroite, mais compliqué. Il nous semble, à la suite de nos propres essais, que le Sélectoject trouverait sa place à la fin de la chaîne d'amplification de tension aperiodique, plutôt que dans une région à faible niveau de l'amplificateur, où le bruit de fond devient alors intolérable ; dans ce dernier cas, comme pour tous les montages à charges cathodiques, un chauffage par batterie semblerait indispensable, sinon on observe un fort ronflement de secteur, ce qui va à l'encontre du but poursuivi.

Nous exposerons maintenant deux montages beaucoup plus simples, que nous avons réalisés, et qui se révèlent satisfaisants.

Filtre passe-haut. — Ce filtre ne comporte qu'un tube double-triode monté en multivibrateur à couplage cathodique ; on dose la réaction de façon à placer l'oscillateur à la limite d'accrochage. L'entrée se fait sur la grille demeurée libre ; à la sortie, l'atténuation relative de l'onde parasite à 50 périodes par

rapport à l'onde utile à 1 000 périodes peut atteindre 30 db. La limite de la bande passante peut être modifiée par découplage de la cathode au moyen d'un condensateur (cf. fig. I).

Ce filtre, dont nous avons pu apprécier l'efficacité entre deux étages amplificateurs de tension, n'élimine pas les harmoniques, mais exige un réglage beaucoup moins précis que le Sélectoject ou le filtre de bande que nous décrivons ci-après.

Filtre passe-bande. — Ce filtre ne comporte qu'un tube penthode, monté en détecteur à réaction cathodique, selon un schéma classique en radio-réception (cf. fig. II).

Le bobinage utilisé est un ancien transformateur basse-fréquence, dont les deux enroulements sont réunis à la cathode ; l'accrochage des oscillations est commandé par le potentiomètre d'écran, dont la tension n'atteint que quelques volts. Le minimum à l'équilibre peut se déceler par un maximum d'intensité, ou un minimum de tension-plaque. Notre maquette, qui était accordée vers 1 000 périodes, apportait une chute supérieure à 10 db pour un écart de 80 pér.

MESURES D'ÉLECTROPHORÈSE PAR CONDUCTIMÉTRIE ESSAI D'ANALYSE DE LA RÉPARTITION DU COURANT ENTRE DES ÉLECTRODES DE CONFIGURATIONS VARIÉES

PRÉLIMINAIRES — PREMIÈRES TENTATIVES

Réalisation de maquettes d'étude. — Le souci constant qui a guidé nos recherches a été d'accroître la sensibilité des mesures et de nous approcher, dans la mesure du possible, de la perfection limite, à savoir la détermination de la conductivité ou de sa dérivée à un niveau fixe de la cellule, dans une couche de liquide infiniment mince. Comme il ne peut être question de diminuer indéfiniment la taille des électrodes et leurs distances respectives, il faut chercher à obtenir les meilleures performances d'un ensemble de dimensions raisonnables.

Nous fondant sur le fait que la configuration de nos électrodes admettait généralement des surfaces équipotentiellles sensiblement cylindriques, sauf, peut-être, à l'extrémité, nous avons pensé pouvoir étudier plus commodément leur forme d'après leur section plane sur des maquettes à grande échelle. De toute façon, une représentation plane, même imparfaite, permet de juger de l'allure des phénomènes dans l'espace. Le problème s'est donc posé de réaliser avec un conducteur homogène plan et des électrodes, une image d'une cellule de mesure. Ce conducteur plan devait permettre le tracé du réseau des lignes équipotentiellles, au moyen d'une pointe tâteuse, comme l'ont déjà fait certains auteurs dans des cuves d'électrolyse.

Nous avons d'abord utilisé une solution électrolytique (KCl ou SO_4Cu), fixée par de l'agar-agar, coulée au fond d'une cuve plate, puis la couche de gélatine, imprégnée de solution conductrice, d'un papier ou d'une plaque photographiques. Les meilleurs résultats ont finalement été obtenus avec une plaque, fixée, rincée, et imprégnée par immersion dans une solution glycérineuse de chlorure de potassium ; la plaque, égouttée et mise à sécher, acquiert, au bout de quelques heures, une imprégnation assez stable et homogène, fonction de l'état hygrométrique de l'atmosphère. Les électrodes sont des plaquettes ou des

rondelles métalliques percées d'un trou, appliquées à pression sur la couche de gélatine molle, une goutte de mercure déposée dans le trou sert à établir le contact.

Tracé des lignes équipotentiellles. — Les électrodes sont connectées en parallèle aux bornes du pont de conductivité à basse impédance, sur lequel débite le générateur basse-fréquence. Le curseur du pont et la

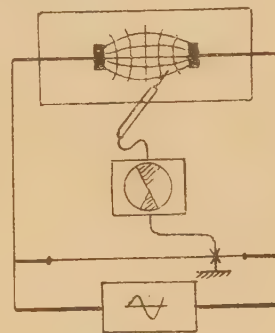


Fig. 38.

borne « masse » d'un amplificateur de zéro à œil cathodique sont reliés à la terre, tandis que la pointe tâteuse est reliée à l'entrée de l'amplificateur par un fil blindé. Pour chaque position du curseur, on peut suivre une ligne équipotentielle avec la pointe en maintenant au minimum la tension de déséquilibre. Ce minimum est assez flou, comparé à nos mesures de conductivité habituelles ; nous avons utilisé pour la commodité un amplificateur à deux étages penthodes à alimentation secteur incorporée, à sortie sur œil cathodique, après détection et filtrage de l'ondulation résiduelle ; ce dispositif confère une certaine inertie à l'indicateur de zéro, mais permet d'observer des secteurs d'ombre à bords très nets, même en présence d'une très forte proportion de ronflements et de parasites.

Les figures I et I' montrent les réseaux d'équipotentiellles pour électrodes collées à la paroi isolante.

La figure II, ce réseau pour des électrodes éloignées de toute paroi.

Les figures III et IV montrent le rôle que peuvent jouer une électrode supplémentaire non connectée, et un écran isolant (dispositif particulièrement efficace) pour concentrer les lignes de courant.

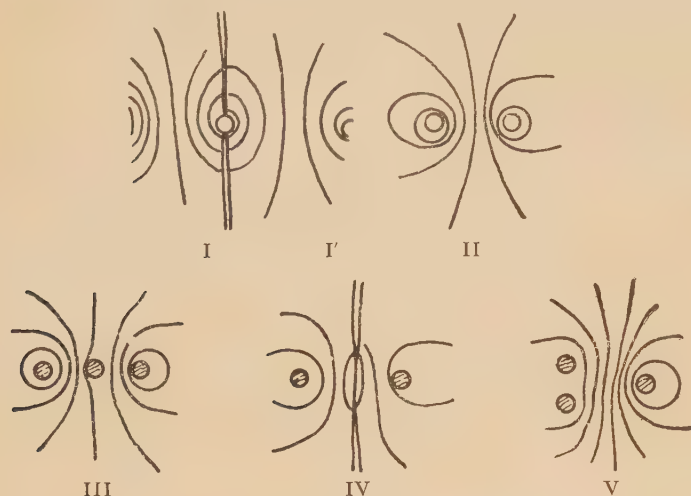


Fig. 39.

La figure V est relative à un système de trois électrodes en montage différentiel.

Une fois obtenu un réseau d'équipotentiels équidistants, on peut tracer le réseau orthogonal des lignes de courant délimitant des fuseaux de même flux, par des méthodes classiques.

Premières tentatives pour définir un système d'électrodes. — Chaque configuration d'électrodes, caractérisée par leur forme et leur disposition, permet de déterminer la conductivité à un niveau fixé de façon plus ou moins approchée. En particulier, le fait qu'une fraction importante du courant passe en dehors de l'espace inter-électrodes diminue le pouvoir de résolution de ces électrodes ; LAGERCRANTZ estimait que, dans sa cellule d'électrophorèse, 50 % du courant seulement se localisait dans cet espace ; donnant provisoirement à ce rapport le nom de « convergence » des électrodes C , nous définissons, l étant leur largeur, et e leur écartement, leur largeur relative $\lambda = \frac{l}{e}$ et deux grandeurs qui pouvaient prendre respectivement le nom de « pouvoir de résolution absolu » et de « pouvoir de résolution relatif » :

$$\rho_A = \frac{l}{e} \quad \text{et} \quad \rho_R = \frac{\lambda}{C}.$$

Trois méthodes ont été successivement essayées pour évaluer C sur nos modèles plans :

1° La matière utilisée est du papier photographique imprégné. On mesure la conductance entre les électrodes, soit C , puis cette conductance, une fois découpé tout le papier extérieur à l'espace inter-électrodes, soit C_0 . La convergence est prise égale à C_0/C ; (cf. fig. I).

2° La seconde méthode présente l'avantage de découper sans perturber (théoriquement du moins) le réseau des lignes de courant : on préfère déterminer C en découpant cette fois selon les deux lignes de courant tangentes aux droites limitant l'espace inter-électrodes (cf. fig. II).

3° Enfin, le procédé qui nous a paru le meilleur du point de vue théorique, sinon de celui de la commodité des mesures, consiste à tracer sur le papier un réseau serré d'orthogonales (lignes de courant et équipotentielles) délimitant des rectangles élémentaires semblables ; on compte le nombre de rectangles compris dans l'espace inter-électrodes et le nombre total : le rapport des deux est pris pour convergence.

Ce dernier procédé présentait, vis-à-vis du précédent, l'avantage de ne pas négliger la contribution à la conductance C de l'espace compris entre les deux droites limites et les deux lignes de courant limites.



Fig. 40.

Malgré tout, il est apparu que ces méthodes de caractérisation d'un système d'électrodes, outre qu'elles étaient impuissantes à faire prévoir le comportement du système considéré en présence de gradients de conductivité, ne se prêtaient pas à des mesures très précises sur les maquettes planes. On pourra en juger sur les quelques résultats expérimentaux donnés :

Électrodes collées aux parois : $l = 13$ mm.

$e(\text{mm})$	λ	C	$\rho_A(\text{mm})$	ρ_R
26	0,50	0,27	48	1,85
33	0,39	0,22	59	1,80
48	0,27	0,20	65	1,40
65	0,20	0,12	108	1,65

On peut se rendre compte, par ces quelques chiffres, que le pouvoir de résolution absolu est amélioré en rapprochant les électrodes ; par contre, le pouvoir de résolution relatif varie très peu.

Mais, remarquant la signification analytique du quadrillage précédent — la surface ds d'un petit élément limité par deux équipotentiels à distance constante du et deux lignes de courant limitant un flux de largeur di est proportionnelle à $(du \cdot di / E^2)$, E étant le champ électrique dans l'élément — nous avons été conduit à étudier une méthode expérimentale de détermination du champ E en chaque point, détermination sur laquelle est basé le système général d'analyse approchée que nous proposons.

SYSTÈME GÉNÉRAL D'ANALYSE

DÉTERMINATION DU CHAMP ÉLECTRIQUE E

On utilise des plaques sur lesquelles un quadrillage régulier est impressionné; elles sont ensuite traitées comme précédemment décrit. Le champ est mesuré dans chaque carré au moyen de deux sondes accouplées reliées à un appareil de mesure; on donne diverses orientations aux sondes jusqu'à obtention d'une indication maxima; à ce moment, les deux pointes sont sur une même ligne de courant, et la valeur lue représente effectivement le champ; il convient de noter qu'une légère erreur d'orientation $\Delta\varphi$ n'affecte cette valeur que d'une erreur relative $1 - \cos \Delta\varphi$, très faible. La réalisation de l'appareil de mesure a posé un certain nombre de problèmes, du fait de la grande résistivité de la couche et des impédances de fuite à la terre du circuit relié au générateur basse-fréquence.

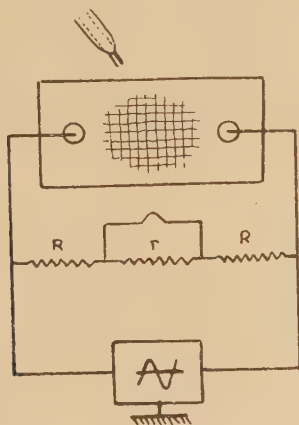


Fig. 41.

Après avoir essayé sans résultat divers montages, nous nous sommes finalement arrêté au suivant, qui présente l'avantage d'une entrée parfaitement symétrique par rapport à la terre (dont est isolée la plaque) et sous très haute impédance pour les deux sondes;

ce circuit d'entrée s'apparente un peu à celui de certains vectographes. On voit sur le schéma 5 que cette entrée se fait en cathodyne double, avec un très fort taux de contre-réaction; on retrouve ainsi, entre les cathodes du double-triode, la tension d'entrée entre les deux sondes à quelques centièmes près, et sous très faible impédance, soit pratiquement, si S est la transconductance du tube, $2/S$. Cette tension est appliquée au

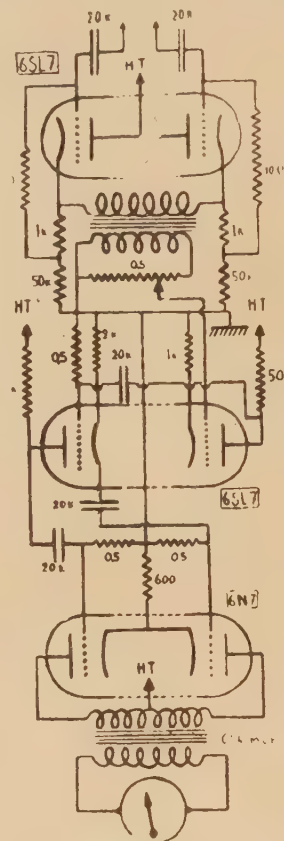


Fig. 42.

moyen d'un transformateur et d'un potentiomètre à l'une des grilles d'une moitié de double-triode monté en amplificateur, dont l'autre moitié sert de déphaseur pour l'attaque d'un push-pull-A triode classique. Un voltmètre à redresseur, monté en outputmètre, permet de connaître la tension d'entrée, et donc le champ E , à un facteur constant près, dépendant naturellement du réglage du potentiomètre. L'ensemble est alimenté sous tension stabilisée et un dispositif potentiométrique auxiliaire (cf. fig. 41) placé aux bornes des électrodes de la plaque, permet le contrôle fréquent et commode du facteur d'amplification: on agit sur le générateur et sur le potentiomètre de l'amplificateur pour maintenir la tension de sortie, lue sur le voltmètre, constante,

lorsque les sondes sont placées aux bornes de la résistance r , qui représente environ le dixième de la résistance totale $2R + r$.

L'appareil, où la contre-réaction est employée à tous les étages, donne une réponse linéaire en amplitude dans toute la gamme des tensions mesurées.

FONCTIONS « RÉPARTITION » ET « SÉLECTIVITÉ »

Définitions et notations.

$x'x$	axe longitudinal de la cellule ;
$X'X$	axe longitudinal de la colonne liquide mobile ;
U	valeur efficace de la tension appliquée aux électrodes ;
E	valeur efficace du champ électrique, fonction de point de l'espace ;
dv	élément de volume de l'espace ;
ds	élément de surface du plan sur maquettes planes ;
Δs	élément de surface fini, utilisé dans les intégrations sur maquettes planes ;
C	conductance de l'espace inter-électrodes (globale) ;
C_1, C_2	conductances de chacune des moitiés dans le système différentiel.

Introduction de la fonction de répartition $\mathcal{R}$. —

L'idée directrice de cette étude est de déterminer la contribution à la conductance inter-électrodes globale, soit C , de chacune des couches liquides planes normales à l'axe $x'x$, à l'intérieur desquelles la conductivité χ est constante, mais fonction de l'abscisse de ces couches.

Supposons tout d'abord χ constante tout au long de l'axe $X'X$. La conductance C peut se mettre sous la forme

$$(1) \quad C = 2K\chi,$$

K étant une constante caractéristique des électrodes.

L'énergie électrique dépensée dans tout l'espace est :

$$W = C(U^2).$$

Nous posons en postulat que la contribution de chaque couche à la conductance totale, soit dC , est proportionnelle à l'énergie électrique dépensée dans la couche, soit :

$$dW = U^2 dC$$

Or, nous référant à l'analogie électrostatique entre le réseau des équipotentielles dans un conducteur et

dans un diélectrique, si l'énergie de tout l'espace est :

$$W_s = \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{E^2 dv}{8\pi},$$

l'énergie emmagasinée dans une couche d'abscisse x et d'épaisseur dx est :

$$dW_s = \iiint_x^{x+dx} \frac{E^2 dv}{8\pi}.$$

Nous poserons donc, en vertu de cette analogie :

$$\frac{dC}{C} = \frac{dW}{W} = \frac{dW_s}{W_s} = \frac{\iiint_x^{x+dx} \frac{E^2 dv}{8\pi}}{\iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{E^2 dv}{8\pi}}.$$

Ces considérations nous amènent à définir la fonction de répartition de la conductance par l'équation suivante :

$$(2) \quad \mathcal{R}(x) = 2 \frac{\iiint_0^x \frac{E^2 dv}{8\pi}}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{E^2 dv}{8\pi}}.$$

L'axe des abscisses $x'x$ a son origine telle que

$$(3) \quad \mathcal{R}(-\infty) = -1, \quad \mathcal{R}(+\infty) = 1;$$

de toute façon,

$$\mathcal{R}(0) = 0.$$

S'il s'agit d'un ensemble de plus de deux électrodes, on peut toujours, dans les cas de nos expériences, le ramener à un couple, auquel est appliquée la différence de potentiel U , les électrodes de chaque élément du couple étant maintenues équipotentielles par hypothèse. Nous supposons, pour poursuivre nos calculs, que les surfaces de partage du courant entre les électrodes sont des plans normaux à l'axe $x'x$. Dans ces conditions, à chaque couple élémentaire est attribuable une portion de la courbe caractéristique représentative des variations de $\mathcal{R}(x)$, limitée aux abscisses des plans de partage correspondants.

La courbe représentative des variations de

$$\mathcal{R}(x) = \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial x}$$

est analogue à la courbe de sélectivité de circuits oscillants, à la fois par sa forme et par les utilisations qu'on peut en faire ; la figure 6 montre le découpage des courbes caractéristiques pour deux systèmes d'électrodes employés dans nos mesures d'électrophorèse.

Détermination pratique des courbes de sélectivité. — Les modèles plans sur plaques photographiques quadrillées permettent de déterminer $\mathcal{R}$ et $\mathcal{S}$ avec une assez bonne approximation. Les valeurs de E^2 mesurées dans chaque carré sont additionnées dans chaque

dément les caractéristiques, la définition de $\mathcal{R}$ devenant :

$$(2') \quad \mathcal{R} = 2 \frac{\sum_0^x E^2 \Delta s}{\sum_{-\infty}^{+\infty} E^2 \Delta s}$$

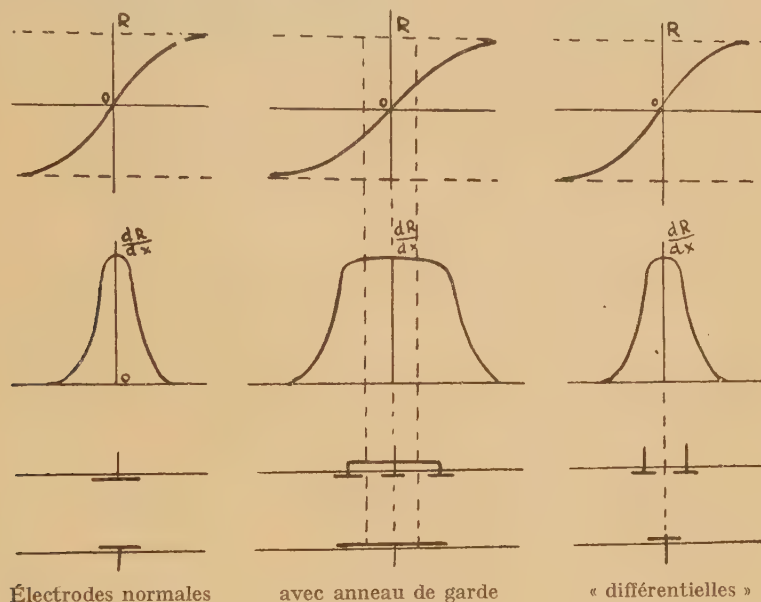


Fig. 43.

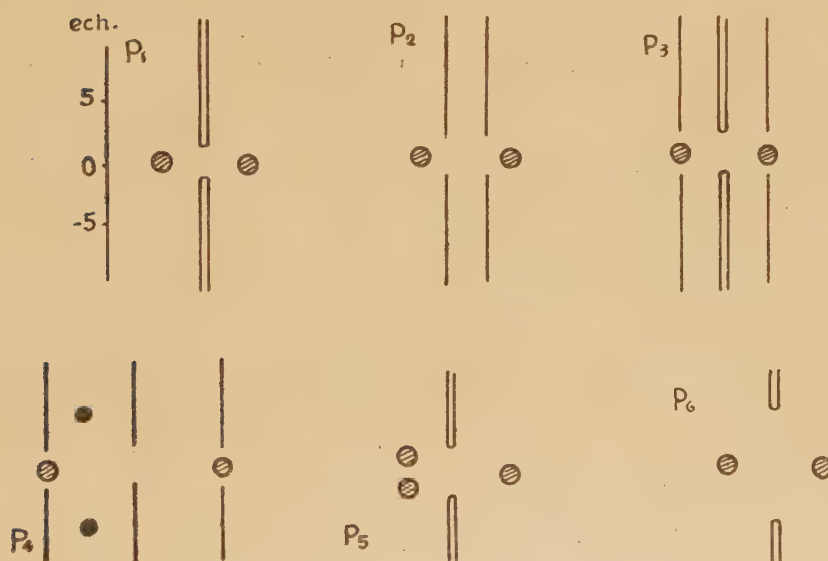


Fig. 44.

NOTA. — Les deux taches noires sur P_4 sont accidentelles

Bien entendu, les limites d'intégration du dénominateur sont toutes théoriques : au delà d'une certaine valeur de l'abscisse le champ n'a plus une valeur

sensible, et la contribution de la couche correspondante (ou de la rangée correspondante) à la conductance devient négligeable.

Nous verrons ultérieurement une détermination possible de R sur la cellule d'électrophorèse même.

Les figures ci-après montrent comment évolue la forme des courbes suivant l'écartement relatif des électrodes, et le rôle que peut jouer un écran isolant.

UTILISATIONS DES COURBES DE SÉLECTIVITÉ

Remarque. — Dans toute la suite, pour chaque cas

tition du courant en milieu hétérogène avec une bonne approximation ; nous ne saurions d'ailleurs prétendre, avec la méthode de calcul proposée, analyser rigoureusement le passage du courant entre des électrodes quelconques, et en déduire leur comportement en présence de gradients de conductivité, mais cette méthode semble pourtant conduire à quelques résultats intéressants, comme on pourra en juger dans la suite.

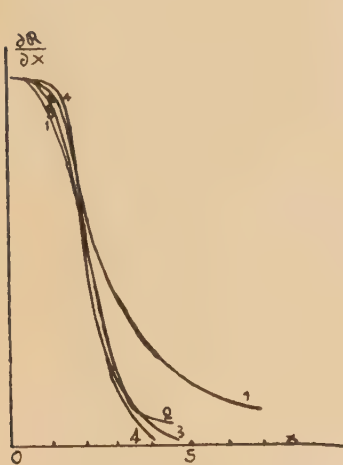


Fig. 45.

- 1 : P_1 sans écran
- 2 : P_1 avec écran
- 3 : P_2
- 4 : P_3



Fig. 46.

P_4

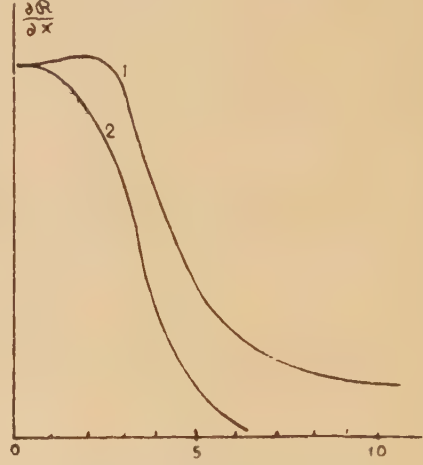


Fig. 47.

- 1 : P_5 sans écran
- 2 : P_5 avec écran

envisagé, nous étudierons les trois systèmes suivants : 2 électrodes, 2 électrodes avec anneau de garde, et 3 électrodes en montage différentiel.

1° 2 électrodes. — Nous avons supposé jusqu'ici que χ était une constante ; or l'intérêt de ces calculs réside essentiellement dans le fait de pouvoir analyser les phénomènes en présence de gradients de conductivité.

Tant que $\chi = C^{ste}$, on peut écrire :

$$(4) \quad C = 2K\chi = K\chi \int_{-\infty}^{+\infty} g dx = K \int_{-\infty}^{+\infty} \chi g dx$$

Si, maintenant, $\chi \neq C^{ste}$, il est à présumer que la courbe $g(x)$ se déforme, mais, dans la limite des gradients faibles effectivement rencontrés en électrophorèse, on peut considérer cette déformation comme petite, ce qui paraît découler de nos mesures sur maquettes planes. Ainsi, en admettant que les courbes, dans tout le domaine des gradients de conductivité où l'on se propose de les utiliser, se déforment à l'intérieur d'une bande très étroite, on est fondé à faire usage de cette bande pour l'étude de la répar-

Cela étant admis, on pourra utiliser la dernière forme de l'équation (4) sans faire l'hypothèse restrictive qui la conditionnait, et donner pour expression générale de la conductance C l'équation (5), où χ et g sont des fonctions de x :

$$(5) \quad C = K \int_{-\infty}^{+\infty} \chi g dx.$$

Quand la colonne liquide, dont la position par rapport aux électrodes est repérée par le paramètre u , se déplace devant les sondes, on a, en faisant

$$(6) \quad x = X + u ;$$

$$(7) \quad C(u) = K \int_{X=-\infty}^{X=+\infty} \chi(X+u)g(X+u)dX$$

forme générale de la relation entre la courbe expérimentale $\tilde{C}(u)$ et la courbe cherchée $\chi(X)$.

2° 2 électrodes + anneau de garde. — Conformément à ce qui a été vu page 30 en ce qui concerne les ensembles d'électrodes complexes, on limite dans ce cas le domaine d'intégration à celui qui correspond

aux électrodes de mesure, soit, par exemple $\Delta x = 2a$:

$$(8) \quad C = K \int_{-a}^{+a} \chi^2 dx.$$

3° *Electrodes différentielles.* — En appliquant la remarque précédente, et en supposant que le plan de partage du courant passe par l'origine, on a immédiatement :

$$(9) \quad y = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\int_0^{+\infty} \chi^2 dx}{\int_{-\infty}^0 \chi^2 dx}.$$

UTILISATIONS PARTICULIÈRES

Les formules générales données précédemment ne présentent qu'un intérêt théorique, mais nous en donnerons des applications particulières, qui montreront tout le parti que l'on peut tirer des courbes de sélectivité pour interpréter les mesures de conductivité dans les circonstances rencontrées en électrophorèse.

Ménisque infiniment mince. — Nous examinerons en premier lieu ce premier cas de discontinuité mathématique, où l'on suppose que défile une colonne liquide formée de la superposition de deux liquides homogènes de conductivités χ_1 et χ_2 , car il confère à la courbe de répartition une nouvelle signification physique.

1° *2 électrodes.* — Supposons

$$(10) \quad \chi_2 = \chi_1(1 + \varepsilon) \quad \text{et} \quad \varepsilon \text{ petit.}$$

L'application de la formule générale est élémentaire, et donne :

$$(11) \quad C = K[(1 + \varepsilon)\chi_1 + (1 + \varepsilon)\mathcal{R}\chi_1 + (1 - \mathcal{R})\chi_1] \\ = K\chi_1[2 + \varepsilon(1 + \mathcal{R})].$$

Ainsi, $C(u)$ est fonction linéaire de $\mathcal{R}(x)$; la courbe $\mathcal{R}$ est semblable à la courbe représentant les variations de C . Inversement, on peut concevoir la possibilité, théorique tout au moins, de déterminer la courbe $\mathcal{R}(x)$ connaissant la courbe $C(u)$, en faisant défiler dans la cellule d'électrophorèse même une colonne liquide de ce type, constituée par exemple par deux liquides non miscibles, de conductivités voisines.

2° *2 électrodes + anneau de garde.* — On peut écrire immédiatement :

$$(12) \quad C = K\chi_1[\mathcal{R}(a) - \mathcal{R}(-a) + \varepsilon(\mathcal{R} - \mathcal{R}(-a))].$$

La courbe obtenue est semblable à la fraction de courbe $\mathcal{R}$ relative à l'intervalle d'intégration.

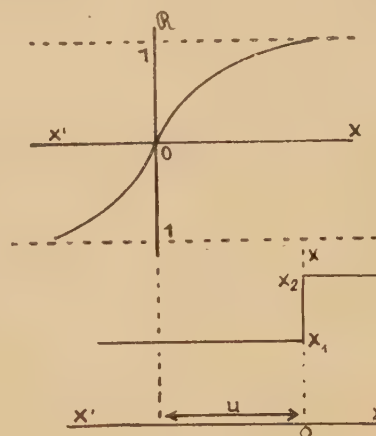


Fig. 48.

3° *Electrodes différentielles.* — Un ménisque infiniment mince pouvant être considéré comme la limite d'un ménisque réel, représentable par une courbe de Gauss, ce cas sera examiné en détail au paragraphe des ménisques réels ; nous donnerons néanmoins dès maintenant l'expression du rapport y qui est presque immédiate :

pour

$$(13) \quad u < 0, \quad y = \frac{1 + \varepsilon}{1 - \mathcal{R}\varepsilon} \simeq 1 + \varepsilon(1 + \mathcal{R}).$$

pour

$$(14) \quad u > 0, \quad y = 1 + \varepsilon(1 - \mathcal{R}).$$

En toute rigueur, la courbe est dissymétrique, mais, d'après la formule approchée, elle apparaît comme formée des deux moitiés d'une courbe semblable à la courbe de répartition.

$\chi(x)$ admet un développement. — Nous supposons maintenant que, dans la région des électrodes, d'étendue $\Delta x = 2x_0$, au-delà de laquelle la courbe de sélectivité se confond pratiquement avec son asymptote, $\chi(x)$ est susceptible d'une représentation de la forme :

$$(15) \quad \chi = \chi_0 + x \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0 + \frac{x^2}{2} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0$$

en faisant $u = 0$ dans $x = X + u$.

1° *2 électrodes.* — L'équation générale (5) se décompose en trois intégrales définies dans le domaine $(-x_0, +x_0)$:

$$(16) \quad C = K \left[\int_{-x_0}^{+x_0} \chi_0^2 dx + \int_{-x_0}^{+x_0} x \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0^2 dx + \int_{-x_0}^{+x_0} \frac{x^2}{2} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0^2 dx \right]$$

La première intégrale se ramène à $2\chi_0$.

Les suivantes font intervenir les aires algébriques comprises entre les courbes $x^g(x)$ et $x^{2g}(x)$ et l'axe x' soit $A_1 - A_2$ et $\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2$:

L'expression de C est alors :

$$(17) \quad C = K \left[2\chi_0 + (A_1 - A_2) \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0 + \frac{1}{2} (\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2) \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0 \right]$$

Le facteur $A_1 - A_2$ étant très petit pour un ensemble d'électrodes bien symétriques, l'erreur sur la conductivité provient surtout du terme en $\left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0$; Ainsi, au niveau d'une surface de séparation réelle, suffisamment étalée pour vérifier l'hypothèse de départ, et où $\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2}$, s'annule, on atteint la valeur exacte de la conductivité. Plus généralement, si l'ensemble d'électrodes est parfaitement symétrique, tout comme la surface de séparation, si, donc χ admet un développement en série de la forme

$$(15') \quad \chi = \chi_0 + \sum \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} \left(\frac{\partial^{2n+1} \chi}{\partial x^{2n+1}} \right)_0,$$

toutes les intégrales seront nulles et l'on atteindra la valeur exacte de la conductivité, soit χ_0 , donnée par la première intégrale, non nulle.

$$(21) \quad y = \frac{C_1}{C_2} = \frac{K \left[\chi_0 + A_1 \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0 + \frac{\mathcal{A}_1}{2} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0 \right]}{K \left[\chi_0 - A_2 \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0 + \frac{\mathcal{A}_2}{2} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0 \right]} \simeq 1 + (A_1 + A_2) \left(\frac{\frac{\partial \chi}{\partial x}}{\chi} \right)_0 + \frac{\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2}{2} \left(\frac{\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2}}{\chi} \right)_0.$$

On voit que l'on atteint $\frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial x}$ avec une approximation d'autant meilleure que le facteur $\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2$ est plus petit, et, donc, que les électrodes sont plus symétriques.

Contrairement au cas précédent, même pour un ménisque parfaitement symétrique, on prévoit que les coefficients des dérivées impaires de χ ne peuvent s'annuler, et l'on ne peut obtenir exactement $\frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial x}$.

3° 2 électrodes + anneau de garde. — Nous supposons, pour simplifier, que, dans le domaine couvert par les électrodes, soit $2a$, la fonction $g(x)$ est constante :

$$g = \mathcal{A}_0$$

La première intégrale de (16) a pour valeur $2a \mathcal{A}_0 \chi_0$. La deuxième est évidemment nulle, car

$$\int_{-a}^{+a} x^g dx = 0$$

Reprenant notre développement limité initial, nous pouvons calculer l'écart entre la conductivité réelle et la conductivité fournie par l'expérience, soit :

$$(18) \quad \chi_c - \chi_0 = \frac{1}{2} \left[(A_1 - A_2) \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0 + \frac{1}{2} (\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2) \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0 \right]$$

On peut encore considérer que l'on atteint la valeur de la conductivité, non pas à l'origine, mais en un point d'abscisse h , définie par l'équation

$$(19) \quad \chi_c = \chi_0 + h \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0 ;$$

h a pour expression

$$(20) \quad h = \frac{1}{2} \left[(A_1 - A_2) + \frac{1}{2} (\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2) \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0 \right] \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0$$

Si $\left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0$ devait s'annuler sans $\left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0$, il faudrait naturellement pousser le développement.

2° *Electrodes différentielles.* — L'application de la formule générale donne, en suivant la méthode précédente, l'expression de y :

$$(21) \quad y = \frac{C_1}{C_2} = \frac{K \left[\chi_0 + A_1 \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0 + \frac{\mathcal{A}_1}{2} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0 \right]}{K \left[\chi_0 - A_2 \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0 + \frac{\mathcal{A}_2}{2} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0 \right]} \simeq 1 + (A_1 + A_2) \left(\frac{\frac{\partial \chi}{\partial x}}{\chi} \right)_0 + \frac{\mathcal{A}_1 - \mathcal{A}_2}{2} \left(\frac{\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2}}{\chi} \right)_0.$$

Calculons la troisième :

$$\int_{-a}^{+a} x^2 g dx = 2 \frac{a^3}{3} g.$$

La valeur cherchée est donc :

$$\frac{a^3}{3} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0 \mathcal{A}_0.$$

La conductance C prend la forme simple suivante :

$$(22) \quad C = K a \mathcal{A}_0 \left[2\chi_0 + \frac{a^3}{3} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0 \right]$$

On remarquera, comme dans le cas précédent ; que l'on atteint la valeur réelle de la conductivité au niveau d'une surface de séparation vérifiant notre hypothèse de départ, et que l'erreur est, dans le cas général :

$$(23) \quad \chi_c - \chi_0 = \frac{a^2}{6} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right)_0.$$

L'abscisse du point où l'on mesure effectivement la conductivité a pour expression :

$$(24) \quad h = \frac{a^2}{6} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2} \right) \left(\frac{\partial \chi}{\partial x} \right)_0$$

Mesures sur les ménisques réels. — a) *Conventions.* — Nous procéderons à une étude graphique, qui s'opérera de la façon suivante :

La courbe de sélectivité relative aux électrodes envisagées est supposée connue ; pour des électrodes ordinaires, nous nous imposons un profil analogue à un profil réel, symétrique, et considérons séparément les conductances C_1 et C_2 relatives à chacune des moitiés ; pour tracer les courbes $C(u)$, nous portons en ordonnées $C = C_1 + C_2$

et, pour tracer les courbes « dérivées », nous supposons l'une des électrodes dédoublée, C_1 et C_2 étant les conductances relatives à chaque élément ; nous portons donc en ordonnées le rapport $C_1/C_2 = y$.

Pour les électrodes munies d'un anneau de garde, nous pouvons procéder identiquement, ce qui permet d'envisager le cas de l'anneau de garde appliqué aux électrodes différentielles, mais nous assignons à la courbe de sélectivité une forme linéaire, fait d'ailleurs pratiquement justifié.

Par ailleurs, nous nous donnons quatre séries de surfaces de séparation fictives, analogues aux ménisques réels, chacune étant représentable par une courbe d'équation

$$\chi = 1 + \varepsilon(X) \quad (\varepsilon(0) = 0),$$

dont la dérivée est une fonction de Gauss de la forme :

$$\frac{\partial \chi}{\partial X} = A \cdot 10^{-\frac{X^2}{l^2}}$$

Chaque série est caractérisée par son paramètre d'étalement l et les hauteurs des diverses courbes y sont en progression géométrique de raison 2.

Enfin, une série limite est caractérisée par un paramètre d'étalement nul, ce qui constitue le ménisque parfait, infiniment mince.

b) *Méthodes de calcul.* — Nous donnons d'abord une courbe $\chi = 1 + \varepsilon(X)$ comprise entre deux asymptotes d'équations

$$\chi = 1 + \frac{\Delta \chi}{2}, \quad \chi = 1 - \frac{\Delta \chi}{2},$$

nous obtenons, pour chaque position de la courbe de sélectivité (repérée par le paramètre u) par rapport à la courbe $\chi(X)$, les valeurs de C_1 et C_2 , par intégration graphique, selon les formules suivantes :

$$C_1 = \sum_{x=0}^{x=+\infty} \chi g \Delta x = \sum_{x=0}^{x=+\infty} \chi \Delta x + \sum_{x=0}^{x=+\infty} \varepsilon g x.$$

La première somme étant une constante C_0 ,

$$C_1 = C_0 + \sum_{x=0}^{x=+\infty} \varepsilon g \Delta x = C_0 + \Sigma_1;$$

de même,

$$C_2 = C_0 + \sum_{x=-\infty}^{x=0} \varepsilon g \Delta x = C_0 + \Sigma_2.$$

On en déduit ensuite simplement les valeurs correspondantes de C_1 et C_2 pour toutes les courbes de la série, en remarquant que, si $\Delta \chi$ devient $\frac{\Delta \chi}{n}$, χ devient

$1 + \frac{\varepsilon}{n}$, C_1 et C_2 deviennent respectivement :

$$C_1 = C_0 + \frac{1}{n} \Sigma_1$$

$$C_2 = C_0 + \frac{1}{n} \Sigma_2$$

Ainsi, si les valeurs de C_1 et C_2 pour un point d'une courbe sont $C_0 + \Sigma_1$, et $C_0 + \Sigma_2$, les valeurs correspondantes pour les courbes immédiatement voisines sont :

$$C_0 + 2\Sigma_1 \quad \text{et} \quad C_0 + 2\Sigma_2$$

et

$$C_0 + \frac{\Sigma_1}{2} \quad \text{et} \quad C_0 + \frac{\Sigma_2}{2}.$$

Courbe
Sélectivité

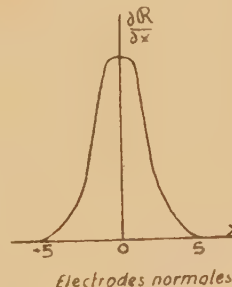


Fig. 49.

Courbe
Sélectivité

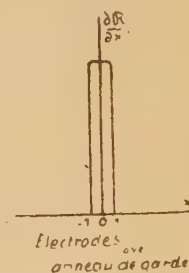


Fig. 50.

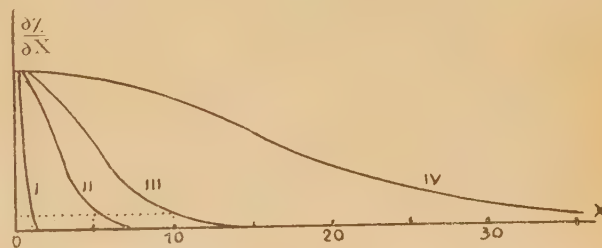


Fig. 51.

Les figures ci-dessus donnent les courbes de base : courbes de sélectivité, et les quatre courbes de Gauss dont une seule moitié est représentée.

Les planches suivantes donnent les séries de limite. Les petits chiffres donnent les hauteurs maximales $y(u)$. La série 0 correspond au ménisque mais multipliée par 10^4 .

PLANCHE I. *Electrodes normales*

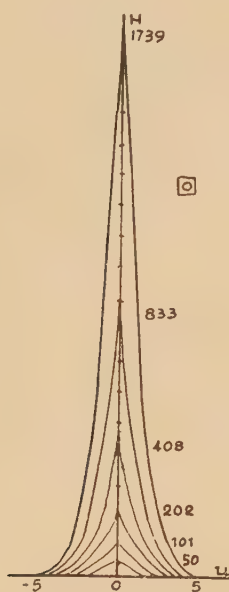


Fig. 52.

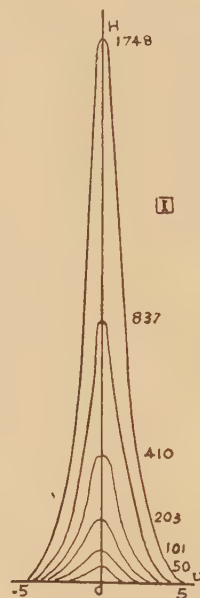


Fig. 53.

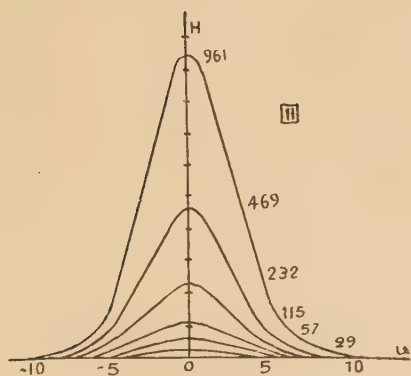


Fig. 54.

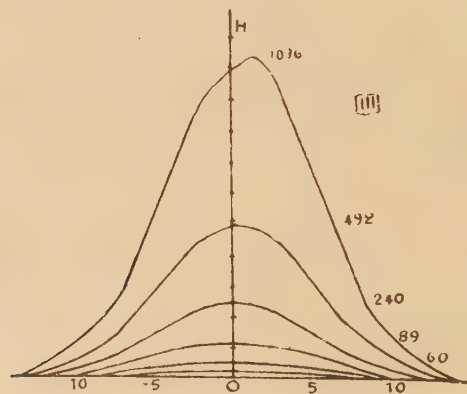


Fig. 55.

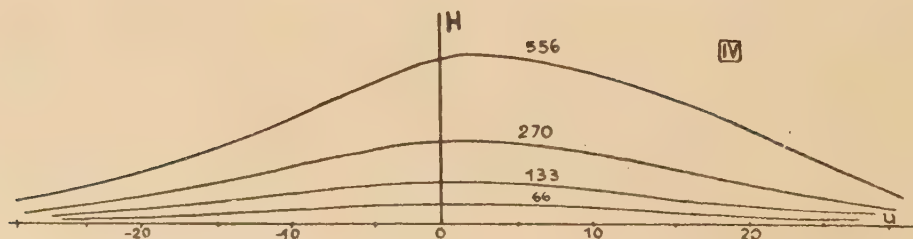


Fig. 56.

PLANCHE II. — Electrodes avec anneau de garde

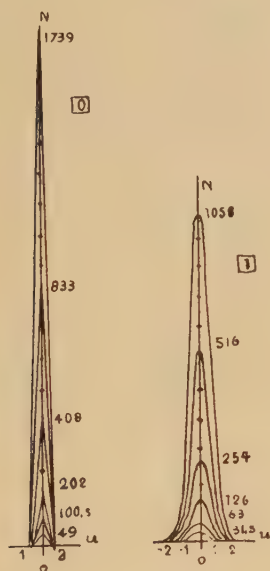


Fig. 57.

Fig. 58.

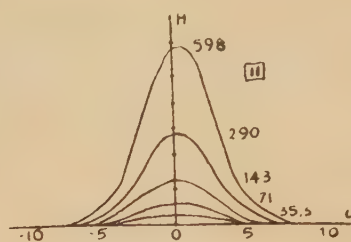


Fig. 59.

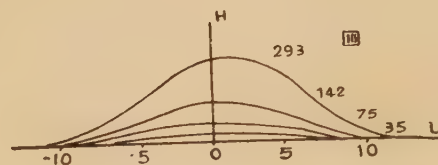


Fig. 60.

c) *Analyse des courbes.* — Remarquons tout d'abord que, si les courbes représentatives de $C(u)$

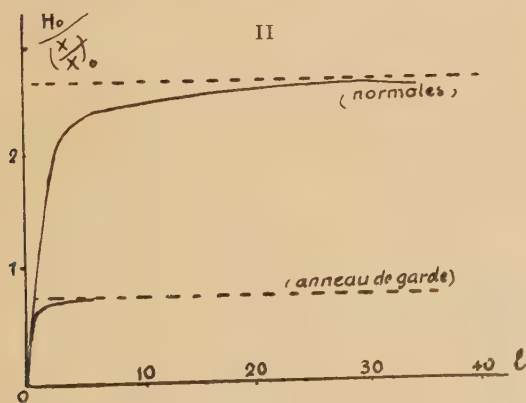
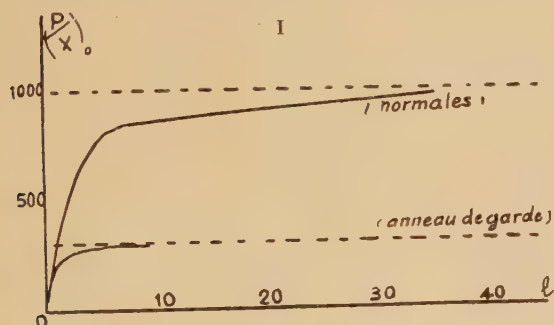


Fig. 61.

pour une série sont affinés par rapport à l'axe des abscisses, par construction (ces courbes ne sont pas

représentées) il n'en est pas de même des courbes dérivées, affectées d'une certaine distorsion, liée d'une part à la forme de la courbe de sélectivité et, d'autre part, au fait que l'ordonnée représente $\frac{1}{\chi} \frac{\partial \chi}{\partial x}$ et non $\frac{\partial \chi}{\partial x}$; cette dernière distorsion est donc croissante avec $\Delta \chi$; les courbes en cloche obtenues affectent un léger décalage vers les u positifs, autrement dit, avec nos conventions de signes, quand u croît de $-\infty$ à $+\infty$, le passage d'un ménisque est repéré avec un certain retard. On obtiendrait évidemment des courbes symétriques représentant effectivement $\frac{\partial \chi}{\partial x}$, à la première composante de distorsion près, s'il était possible d'atteindre expérimentalement $C_1 - C_2$.

Si les courbes $C(u)$ permettent d'atteindre exactement χ_0 (soit 1 avec nos conventions) — but cherché en vue du calcul exact des mobilités ioniques — et les valeurs asymptotiques de χ , (soit $1 + \frac{\Delta \chi}{2}$ et $1 - \frac{\Delta \chi}{2}$), elles devraient théoriquement permettre d'atteindre également $(\frac{\partial \chi}{\partial x})_0$ connaissant leur pente à l'origine p_0 . Le graphique de la figure 61, représentant les variations du rapport $(\frac{P}{\chi})_0$ avec l'étalement l , montre que ce rapport tend vers une limite quand l'étalement augmente indéfiniment, et permet d'évaluer l'étalement minimum compatible

possible les variations de $\chi(x)$ et de $\frac{\partial\chi}{\partial x}(x)$. Or les cas rencontrés présentent une telle diversité qu'il serait vain de vouloir les envisager tous dans cette étude ; cependant, pour nous rendre compte dans une certaine mesure du pouvoir de résolution des électrodes, nous traiterons un cas particulier, celui de deux ménisques identiques, au niveau de chacun desquels la dérivée de la conductivité est une fonction de Gauss, séparés par une distance égale à deux fois leur paramètre d'étalement l .

Nous plaçons l'origine de l'axe $X'X$ au minimum de $\frac{\partial\chi}{\partial X}$, à égale distance de chaque ménisque, en un point où cette dérivée vaut donc le cinquième de sa valeur maxima, étant donnée notre définition antérieure du paramètre l . D'une extrémité à l'autre de la courbe $\frac{\partial\chi}{\partial X}(X)$, χ varie entre $1 - \Delta\chi$ et $1 + \Delta\chi$. Cela mis à part, nos conventions et méthodes de calcul demeurent celles du paragraphe précédent.

b) *Examen des courbes.* — La figure 64 montre les quatre séries de courbes de base, dont une seule moitié est représentée. Les courbes de sélectivité ont déjà été données.

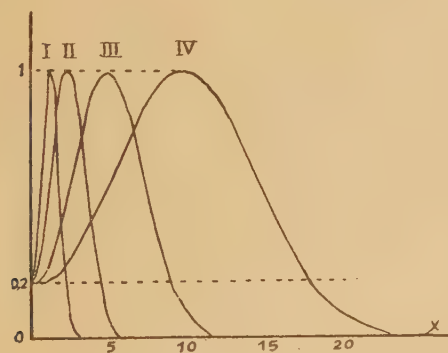


Fig. 64.

La planche I figure les courbes $y(u)$ pour des électrodes ordinaires, et la planche II, pour des électrodes avec anneau de garde.

L'examen de ces planches appellerait des remarques identiques aux précédentes en ce qui concerne les aires planimétrées et les hauteurs de pointes ; si la planimétrie paraît encore justifiée pour deux ménisques contigus, pour déterminer les $\Delta\chi$, on semble fondé à étendre cette règle aux ensembles de plus de deux ménisques, au moins pour la valeur d'écartement relatif choisie. Une dissymétrie apparaît naturellement entre les hauteurs des deux pointes, provenant de ce que, si les accroissements absolus de

conductivité sont identiques à chaque ménisque, les accroissements relatifs ne le sont pas ; ce fait est à rapprocher de la dissymétrie déjà observée sur un ménisque unique. On note, par ailleurs, un léger rapprochement des deux pointes, lié à la forme même

PLANCHE I

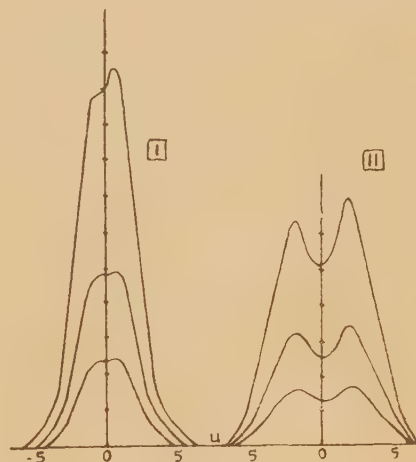


Fig. 65.

Fig. 66.

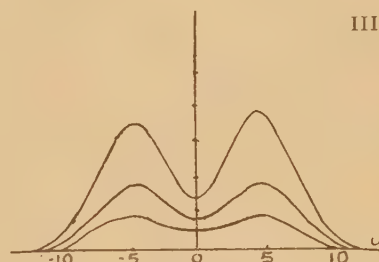


Fig. 67.

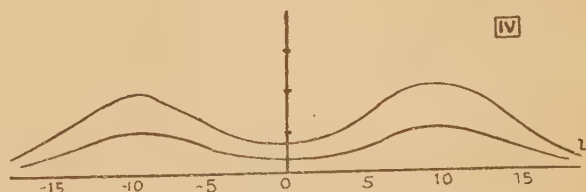


Fig. 68.

de la courbe de sélectivité.

Nous nous attacherons plus particulièrement à étudier la séparation des deux ménisques.

Le rapport de la valeur minima de $\frac{\partial\chi}{\partial X}$ à sa valeur maxima, soit 0,2 par convention, égal au rapport des ordonnées (soit h_0) des courbes $\frac{\partial\chi}{\partial X}(X)$ et au rapport des pentes (soit p_0) des courbes $\chi(X)$ aux points corres-

PLANCHE II

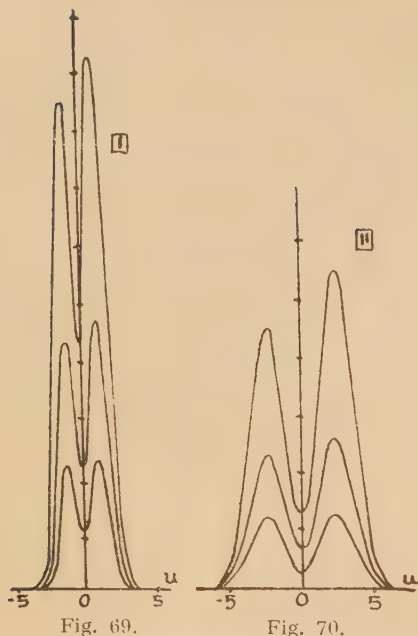


Fig. 69.

Fig. 70.

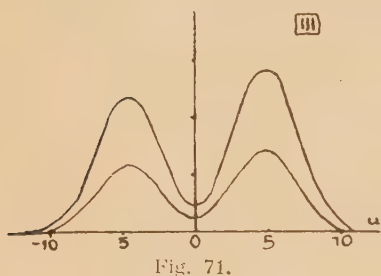


Fig. 71.

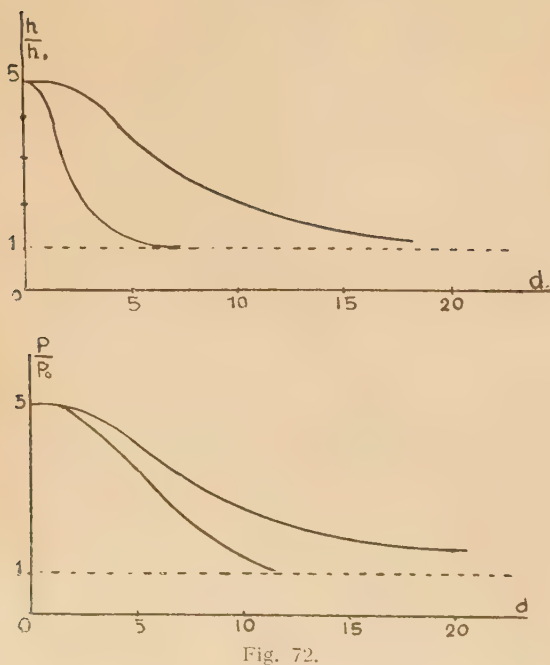


Fig. 72.

pondants, peut être pris comme référence pour représenter la séparation des deux ménisques. Si nous considérons maintenant les valeurs p et h tirées des courbes calculées, nous obtenons les deux diagrammes de la page suivante, figurant respectivement les variations de p/p_0 et de h/h_0 en fonction de l'écartement d des ménisques, pour des électrodes sans et avec anneau de garde.

Vu la dissymétrie des courbes $y(u)$, h a été calculé à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite tangente aux deux pointes ; cette ordonnée arrive d'ailleurs à se confondre avec la hauteur de pointe pour les $\Delta\chi$ les plus faibles, où la symétrie devient plus apparente.

Ces diagrammes montrant comment les rapports p/p_0 et h/h_0 tendent asymptotiquement vers l'unité quand l'écartement d croît, outre l'intérêt patent de l'anneau de garde, font encore ressortir les avantages des électrodes différentielles, pour lesquelles les courbes rejoignent bien plus rapidement leur asymptote.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Les mesures de mobilités ioniques par la méthode des ménisques introduite par MAC INNES, et adaptée aux mélanges protéiques par TISELIUS, se compliquent du fait de la non-uniformité de la conductivité tout au long de la colonne liquide, conductivité dont l'évaluation exacte est indispensable pour connaître le champ électrique réel sous l'action duquel migrent les ions, et calculer ainsi leurs mobilités. Si des dispositifs particuliers permettent de déterminer les lois de variation du champ ou de la conductivité, et de passer ainsi outre à cette difficulté, on peut, d'un autre côté, songer à utiliser ces variations mêmes pour le repérage des surfaces de séparation, qui se fait d'ordinaire par des procédés optiques. C'est dans cette voie que nous nous sommes engagé.

Après avoir essayé des mesures potentiométriques avec électrodes-sondes, nous avons adopté un principe général consistant à effectuer les mesures en courant alternatif, une fois la séparation électrophorétique achevée, en faisant défiler la colonne liquide devant un système d'électrodes approprié ; on obtient ainsi, en portant en ordonnées la différence de potentiel entre deux sondes, et en abscisses la position de la colonne liquide, des courbes dont la pente est fonction linéaire de la conductivité en chaque point ; mais, la méthode des sondes potentiométriques nous a paru, malgré les améliorations apportées, insuffisante pour résoudre les mélanges complexes de protéines.

Procédant alors à une étude critique du dispositif de LAGERCRANTZ, le plus précis jusqu'alors, qui fournit directement la conductivité en chaque point de la colonne liquide avec une bonne précision, nous avons réussi, en opposant deux cellules, à minimiser l'influence des variations de température, et, en concentrant les lignes de courant à l'intérieur de l'espace inter-électrodes par un anneau de garde, pu augmenter dans une très notable proportion le pouvoir de résolution ; ainsi, pour une séparation peu poussée, on peut faire correspondre à chaque ménisque visible sur le diagramme optique un point d'inflexion sur le diagramme conductimétrique.

Malgré les progrès réalisés, si ces diagrammes sont largement suffisants pour déterminer les conductivités en vue de l'obtention de mobilités correctes, la recherche des points d'inflexion est délicate, et rend le repérage des ménisques par ce seul moyen très aléatoire. Aussi, avons-nous mis au point un système de trois électrodes fournissant directement la dérivée de la conductivité, tout comme les dispositifs optiques donnent la dérivée de l'indice. Là encore, l'emploi d'un anneau de garde nous a donné un très net accroissement du pouvoir de résolution ; mais des résultats intéressants ont été obtenus plus simplement en concentrant les lignes de courant par des écrans isolants.

Considérant le chemin parcouru, nous constatons essentiellement que chaque procédé nouveau a fourni la courbe dérivée de la courbe obtenue avec le précédent ; indépendamment du perfectionnement des techniques, cette évolution même était à elle seule un facteur de précision croissante, car une erreur donnée revêtait d'autant moins d'importance que l'ordre de dérivation était plus élevé : alors que d'imperceptibles accidents sur une courbe où les ménisques se manifestent par des changements de pente rendent leur repérage incertain, aucune incertitude n'est possible sur les diagrammes où ils apparaissent sous forme de pointes. De plus, en supposant une dérive possible des constantes des appareils, notamment dans une méthode de déviation, cette dérive demeure incontrôlable, sauf dans le cas des diagrammes dérivés du dernier type, où l'on peut vérifier que la déviation reprend bien sa valeur initiale en fin de compensation.

La recherche d'un pouvoir de résolution toujours plus grand, question essentielle, ne peut se faire uniquement dans la voie d'une réduction de la taille des électrodes, dont la capacité prend alors une valeur

prohibitive, si l'on descend nettement en dessous de la surface limite fixée par la loi de KOHLRAUSCH ; un platinage poussé rend les mesures possibles, mais les électrodes adsorbent alors les protéines (cf. LAGERCRANTZ) : lorsque des couches liquides de composition variable défilent devant elles, elles paraissent en quelque sorte « conserver le souvenir des couches précédentes » jusqu'à la désorption de la protéine ancienne et l'adsorption de la nouvelle ; il s'ensuit une diminution du pouvoir de résolution, ce qui va à l'encontre du but poursuivi. Cette diminution échappe actuellement au calcul.

Cet aspect de la question mis à part, l'élément important demeure la répartition du courant entre les électrodes, dont nous avons tenté de systématiser l'étude par une méthode d'analyse mathématique approchée, qui, tout en n'ayant que la valeur d'une approximation, permet cependant d'aboutir à quelques résultats intéressants, en établissant la relation entre les courbes expérimentales et la loi réelle de variation de la conductivité, notamment dans les cas d'un et de deux ménisques représentables par des courbes de Gauss.

Les conclusions de cette étude font ressortir les avantages des diagrammes dits « dérivés », sans compter celui d'une interprétation beaucoup plus intuitive.

Quoi qu'il en soit, si les diagrammes conductimétriques sont dès lors utilisables pour déterminer les mobilités ioniques, et même pour repérer les surfaces de séparation, ils sont actuellement impuissants à fournir la concentration de chaque constituant d'un mélange séparé. En effet, si l'accroissement d'indice de réfraction au niveau d'un ménisque est essentiellement lié à la présence de l'ion protéique correspondant d'un côté de ce ménisque, s'il est proportionnel à sa concentration avec un facteur de proportionnalité pratiquement constant, une relation semblable ne peut être établie pour l'accroissement de conductivité qu'avec un facteur extrêmement complexe, fonction de la concentration et de la mobilité de tous les ions présents de part et d'autre du ménisque (cf. SVENSSON, fonction B) ; ce facteur est pratiquement inaccessible à l'expérience dans les cas usuels, et sa constance est loin d'être assurée.

Il n'en est pas moins vrai que le diagramme électrique peut être un adjuvant précieux du diagramme optique, et semble être seul à pouvoir le remplacer pour l'étude des colloïdes opaques ou trop fortement colorés.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

- MAC INNES. — *The principles of Electrochemistry* R. P. C. (1939).
- MUCKERJEE. — *Proc. Roy. Soc.*, **103** A 102 (1923).
- HENRY et BRITTAIN. — *Trans. Far. Soc.*, **29**, 798 (1933).
- CLÉRIN. — Thèse.
- ABRAMSON, MOYER et GORIN. — *Electrophoresis of Proteins and the Chemistry of Cell Surfaces* R. P. C. (1942).
- LAGERCRANTZ. — *Ark. för Kemi*, **19**, A 7 (1945).
- SVENSSON. — *Electrophoresis by the Moving Boundary Method* *Ark. för Kemi*, **22**, A 10 (1946).
- DE MENDE et VERGNOLLE. — *C. R.*, **227** (1948).
- VERGNOLLE. — *C. R.*, **228** (1949).
- VERGNOLLE. — *C. R.*, **229** (1949).
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
--------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

MESURES POTENTIOMÉTRIQUES

— Travaux préliminaires	7
Dispositif expérimental	7
Mesures.....	7
Perfectionnements du dispositif primitif.....	8
Résultats et Conclusions	8
— Mesures potentiométriques en courant alternatif.....	8
Principe	8
Première méthode	9
Dispositif expérimental.....	9
Réalisation pratique	9
Modernisation de l'appareillage.....	10
Deuxième méthode	10
Principe	10
Dispositif expérimental	11
Résultats et Conclusions	12

DEUXIÈME PARTIE

MESURES CONDUCTIMÉTRIQUES

— Introduction	14
— Dispositifs expérimentaux	14
Réalisation d'une cellule spéciale.....	14
Constitution de la cellule	14
Fixation des électrodes	15
Notes sur quelques processus expérimentaux.....	15
Remplissage	16
Compensation	16
Matière utilisée	16
— Diagrammes conductimétriques normaux	16
Mesures avec électrodes ordinaires.....	16
Dispositif de correction : l'anneau de garde	16
Principe	16
Mesures.....	18
Conclusion.....	18
— Diagrammes conductimétriques dérivés	19
Première idée	19
Deuxième idée	19
Dispositif expérimental	19
Circuit de mesure	19
Amplificateur	19
Liaison du circuit de mesure à l'amplificateur.....	20
Mesures	21
Dispositif de correction : l'Anneau de garde.....	24
Application aux électrodes différentielles.....	24
Mesures.....	24

— Dispositifs auxiliaires pour montages conductimétriques	25
Compensation des déphasages par tube à réactance	25
Équilibrage automatique du potentiel d'un anneau de garde.....	26
Filtrage de l'onde utile dans les amplificateurs de zéro.....	27

TROISIÈME PARTIE

ESSAI D'ANALYSE DE LA RÉPARTITION DU COURANT
ENTRE DES ÉLECTRODES DE CONFIGURATIONS VARIÉES

— Préliminaires — Premières tentatives.....	29
Réalisation de maquettes d'étude	29
Tracé des lignes équipotentiellles	29
Premières tentatives pour définir un système d'électrodes	30
— Systèmes général d'analyse.....	31
Détermination du champ électrique E	31
Fonctions Répartition et Sélectivité	32
Définitions et notations.....	32
Introduction de la fonction de répartition	32
Détermination pratique des courbes de sélectivité	33
Utilisations des courbes de sélectivité.....	34
Utilisations particulières	35
Ménisque infiniment mince	35
Développement limité de $\chi(x)$	35
Ménisque réel	37
Conventions	37
Méthodes de calcul.....	37
Courbes.....	38
Analyse des courbes	39
Étude du pouvoir de résolution	40
Conventions — Méthodes de calcul.....	40
Examen des courbes	41
— RÉSUMÉ ET CONCLUSION	42
— NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE	44
— TABLE DES MATIÈRES.....	45

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

CONDUCTIVITÉ EN HAUTE FRÉQUENCE.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 9 Avril 1951.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH

